I.

UEBER MYRTENOLDERIVATE

II.

SYNTHETISCHE VERSUCHE IN DER REIHE DER CINEOLSÄURE UND DES CINEOLS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HANS H. ZAESLIN
AUS BASEL

BASEL
FRIEDRICH REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1915

I.

UEBER MYRTENOLDERIVATE

II.

SYNTHETISCHE VERSUCHE IN DER REIHE DER CINEOLSÄURE UND DES CINEOLS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

HANS H. ZAESLIN
AUS BASEL

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL
FRIEDRICH REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI
1915

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 30. November 1915.

Prof. Dr. *J. Landmann,*
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

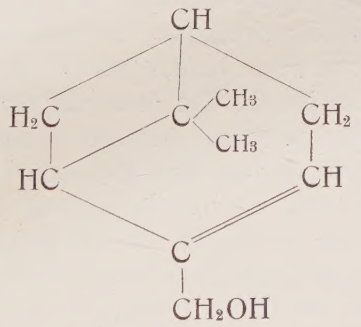
https://archive.org/details/IA41548801_0090

I. Ueber Myrtenolderivate.

Theoretischer Teil.

Von v. Soden und Elze[1]) wurde im Jahre 1905 das Myrtenol in den ätherischen Oelen der in den westlichen Teilen der Mittelmeerländer einheimischen Myrte (Myrtus communis) neben d-Pinen, i-Limonen und Cineol in den höher siedenden Anteilen als Acetat aufgefunden. Der freie Alkohol wurde durch Verseifung der um 200° siedenden Anteile des Myrtenöls gewonnen und über die Phtalestersäure gereinigt. Die genaue chemische Untersuchung, sowie die Bestimmung der Konstitution verdanken wir Semmler und Bartelt[2]). Sie zeigten, dass hier ein primärer Alkohol vom Pinentypus vorlag.

Myrtenol

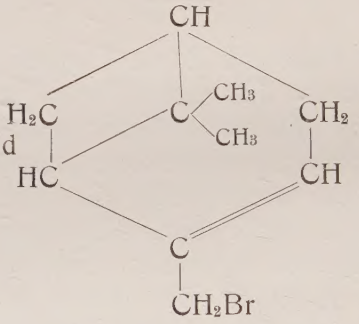


Dieser interessante Körper besitzt eine starke optische Aktivität, $[\alpha]D$ 46,49°. Primäre Alkohole von einer derart

[1]) Chem. Ztg. **29**, 1031 (1905).
[2]) Ber. **40**, 1366 (1907).

starken optischen Aktivität kommen in der Natur äusserst selten vor und sind auch synthetisch noch kaum mit Erfolg dargestellt worden. Anderseits sind aber gerade solche optisch aktive primäre Alkohole sehr geeignet zur Lösung verschiedener Fragen der Stereochemie. Nachdem schon in unserem Laboratorium stud. chem. Zipper[1]) eine grössere Reihe von Estern des Myrtenols dargestellt und optisch untersucht hatte, sollte ich das bisher noch nicht bekannte Myrtenylbromid auf seine Verwendung zur Grignard'schen Synthese prüfen. Erfreu-

Myrtenylbromid



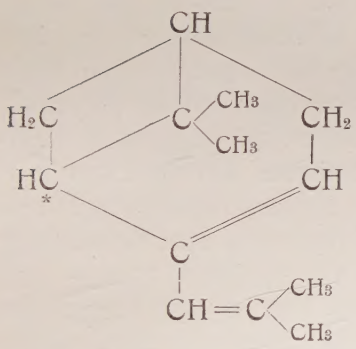
licherweise zeigte sich, dass dieser Körper sich glatt an Magnesium anlagert und sehr reaktionsfähige Magnesiumsalze liefert. Es gelang mir mit Aceton und Acetophenon zwei Kondensationsprodukte darzustellen und optisch genau zu untersuchen. Leider musste die Vollendung der Arbeit unterbleiben, da das Material plötzlich versiegte. Wir stellten das Material dar aus hochsiedenden Fraktionen des französischen und spanischen Myrtenöls, die uns von der Firma Sachsse u. Co. in Leipzig geliefert wurden. Daraus wurde das reine Myrtenol vermittelst des sauren Phtalsäureesters gewonnen. Unerwarteterweise erklärte die Fabrik, dass ihr das Material ausgegangen sei und auch bis auf weiteres nicht mehr geliefert werden könnte. Proben von Myrtenöl, die von andern Firmen bezogen wurden (Schimmel u. Co., Leipzig), er-

[1]) Unveröffentlichte Arbeit, siehe Ann. **409**, 344 (1915).

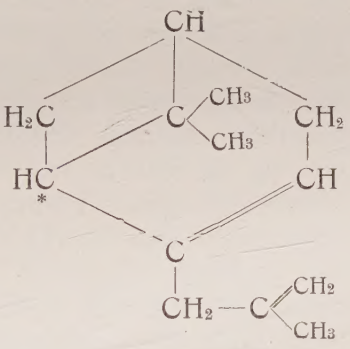
wiesen sich als so arm an Myrtenol, dass sie nicht weiter zur Verwendung in Betracht kamen. Es gelang mir deswegen nicht, so viel von den beiden Körpern darzustellen, als für eine vollständige Konstitutionsbestimmung nötig gewesen wäre. Für die beiden von mir dargestellten Körper sind folgende Formeln möglich:

Kondensation von Myrtenylmagnesiumbromid mit Aceton:

I.

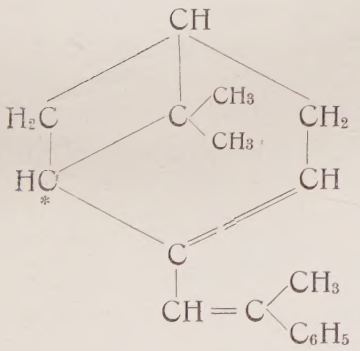


II.

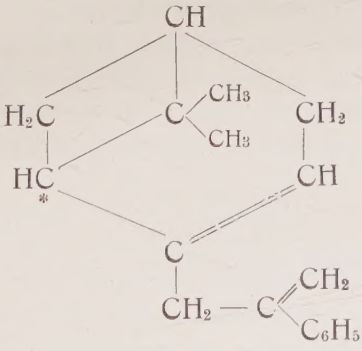


Kondensation von Myrtenylmagnesiumbromid mit Acetophenon:

I.



II.

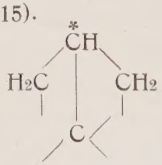


In physikalischer Beziehung sind es höchst interessante Körper.

Rotationsdispersion.

Beide Verbindungen zeigen eine überraschend kleine optische Drehung in Vergleichung zu der des Myrtenols. Die Kurve der Rotationsdispersion fällt deswegen ungemein flach aus. Die charakteristische Wellenlänge[1]) $\lambda\alpha$ ist hier sehr weit nach rot verschoben. Beim Myrtenol liegt sie bei 673 $\mu\mu$; bei meinem Derivat aus Aceton bei 714 $\mu\mu$ und bei dem aus Acetophenon bei 790 $\mu\mu$. Bis jetzt ist noch keine charakteristische Wellenlänge gefunden worden, die so weit nach rot verschoben ist. Dies zeigt, dass das asymetrische Kohlenstoffatom[2]) — bei Stern* — eine sehr beträchtliche Störung unter dem Einfluss der gehäuften doppelten Bindungen erlitten hat. Eine wirkliche anormale Rotationsdispersion liegt noch nicht vor, da die Kurven mit zunehmender Brechbarkeit des Lichtes nicht über ein Maximum, sondern noch normal verlaufen (siehe Tab. I S. 11). Trägt man nach dem Vorschlage von A. Hagenbach[3]) $[\alpha]$ als Funktion von ν auf (siehe Tab. II S. 12), so bekommt man gerade Linien mit einer noch eben erkennbaren Abweichung nach oben. Trägt man aber $[\alpha]$ als Funktion von ν^2 (s. Tab. III S. 13) auf, so beobachtet man bei ν^2D deutliche Umkehrpunkte. Man sieht das am besten, wenn man ein Lineal anlegt. Noch deutlicher sieht man es bei doppelter Vergrösserung der Zeichnung. Die beiden Körper verhalten sich also wie der von Iselin[4]) untersuchte Diphenylmethylencampher, wenn auch nicht so stark wie dieser. Zweifellos ist hier bereits die Grenze zwischen relativ[5]) anormaler und wirklich anormaler Rotationsdispersion erreicht, da ein

[1]) Ann. **409**, 337 (1915).

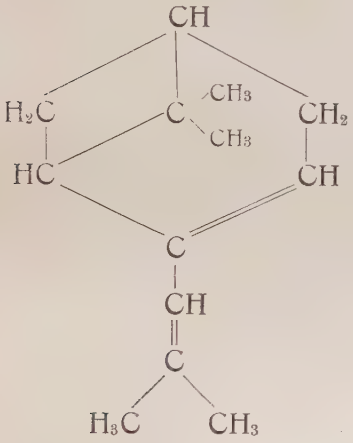
[2]) Bei dem Rest  befindet sich noch ein zweites asym. Kohlenstoffatom.

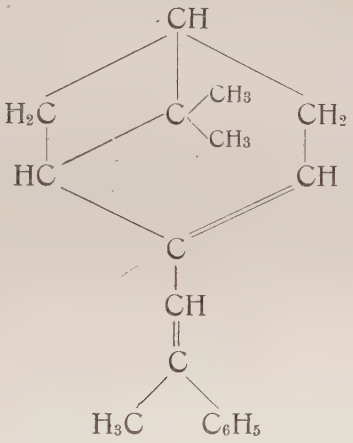
[3]) Ann. **409**, 337 (1915).

[4]) Ann. **409**, 350 (1915).

[5]) Ann. **409**, 352 (1915).

solches optisches Verhalten, wie bisher von Rupe gefunden, nur durch eine Häufung ungesättigter Reste (Doppelbindungen) hervorgerufen wird. So sehe ich darin einen neuen Beweis für die von mir aufgestellten Konstitutionsformeln.





Refraktion.

Das Brechungsvermögen der beiden Verbindungen wurde im grossen Pulfrich'schen Refraktionsapparate für die vier Lichtarten, Linie: C, D, F und G bestimmt. Das Ueberraschende bei dieser Untersuchung war die Entdeckung, dass die Exaltation eine negative ist, was bisher meines Wissens noch nicht beobachtet wurde. Die negativen molekularen Exaltationen *ME* sind ziemlich bedeutend. Will man eine negative Exaltation in gleicher Weise interpretieren wie die übliche positive, — sodass es hier also auf das Vorzeichen nicht ankäme, sondern nur auf die nummerische Grösse, wofür allerdings noch keine Analogien vorliegen, — so hätten wir in der spezifischen Exaltation ΣE und besonders in der nicht unbedeutenden Dispersion $M\beta\text{-}\alpha$ und $M\gamma\text{-}\alpha$ Zahlen, die ungefähr einer «gestörten» Konjugation entsprechen. Eine solche liegt bei den von mir oben angenommenen Formeln auch

vor, da eine cyklische Doppelbindung in Konjugation mit einer extracyklischen nach A u w e r s als eine «gestörte» betrachtet werden kann. Es war vor allem interessant, auch das Brechungsvermögen der Stammsubstanz, des Myrtenols kennen zu lernen.

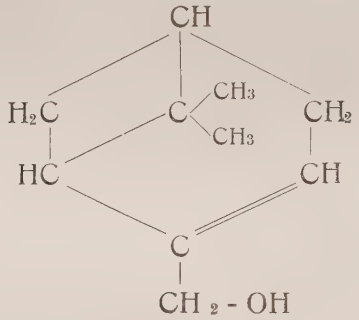


Tabelle I S. 19 zeigt, dass das Brechungsvermögen dieses Alkohols ein vollkommen normales ist, indem die experimentell gefundenen mit den theoretisch berechneten Zahlen so nahe übereinstimmen, dass von einer Exaltation nicht die Rede sein kann. Das zeigt, dass durch das Herantreten einer zweiten doppelten Bindung eine Störung des optischen Brechungsvermögens (wie ja auch des Drehungsvermögens) hervorgerufen wurde. Der optische Befund beweist also bis zu einem hohen Grade die Richtigkeit der von mir aufgestellten Konstitutionsformeln:

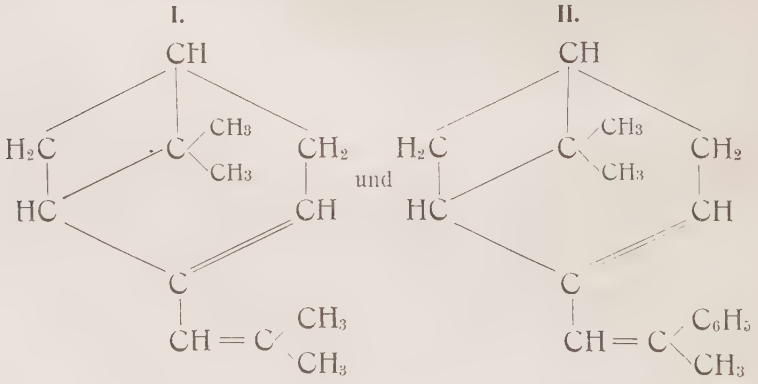
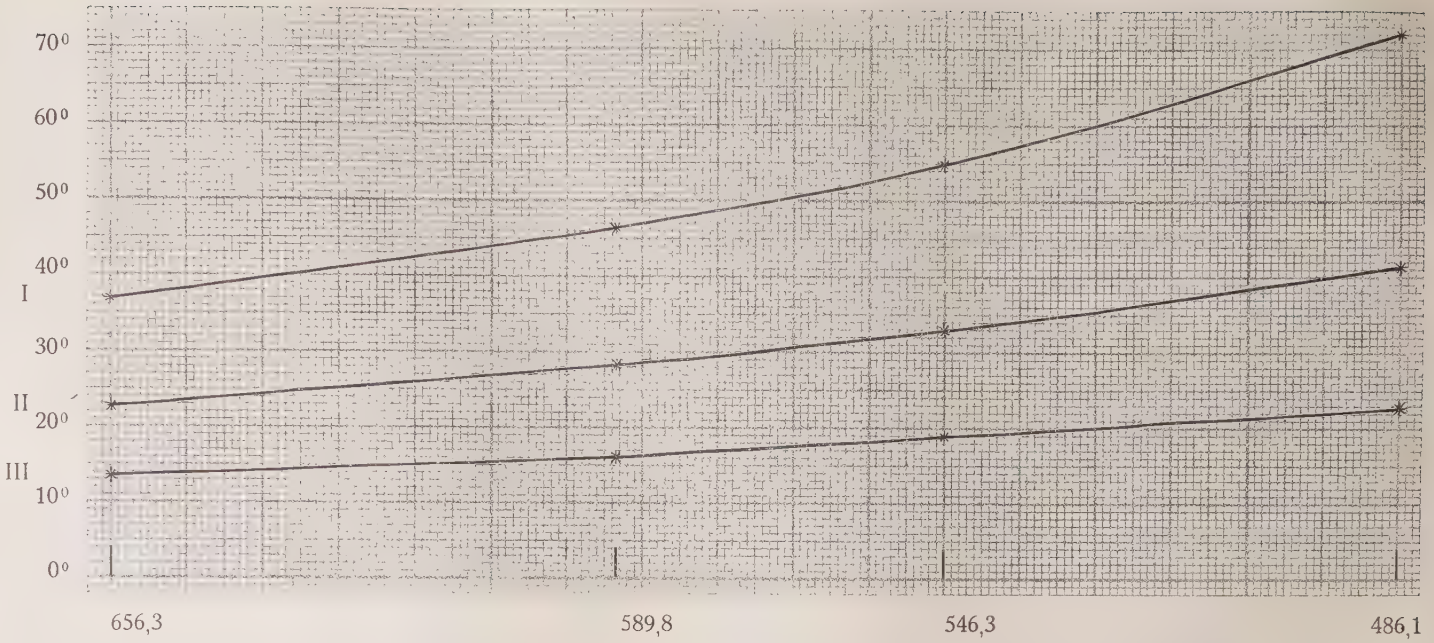


Tabelle I.

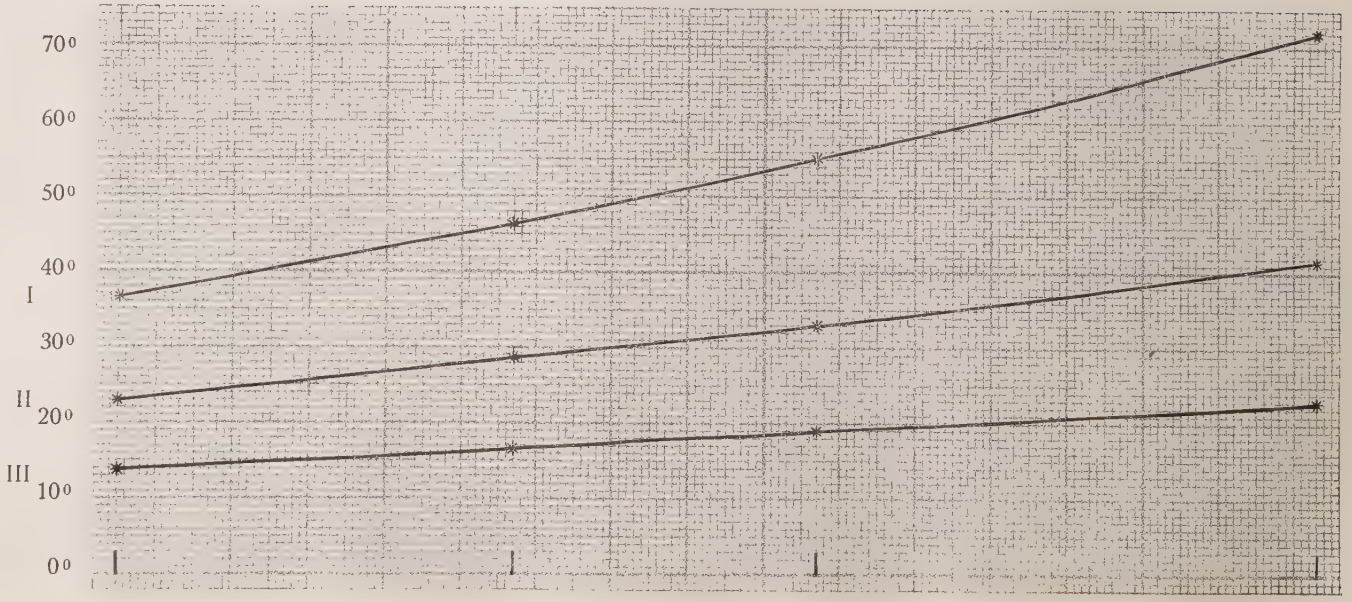
Rotationsdispersionen.



I Myrtenol. II Derivat mit Aceton. III Derivat mit Acetophenon.

Tabelle II.

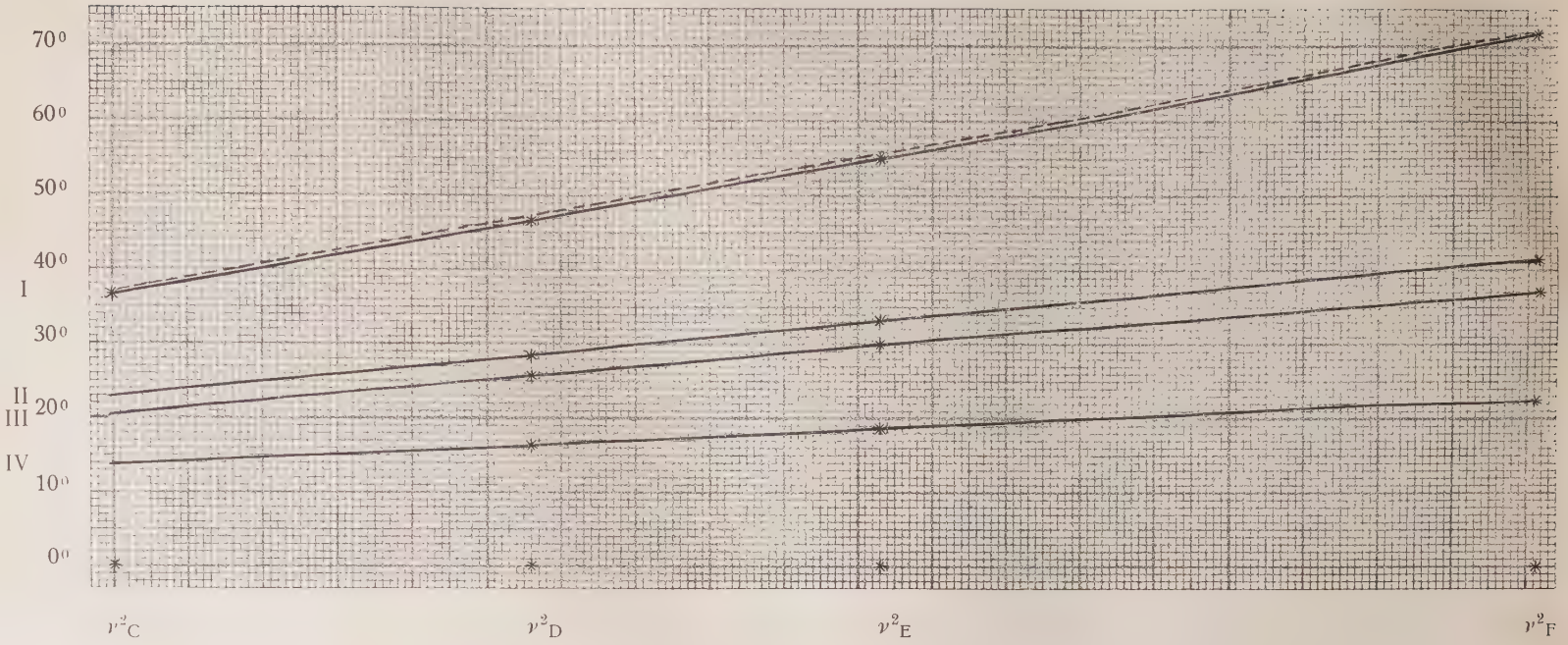
[α] als Funktion von ν.



I Myrtenol. II Derivat mit Aceton. III Derivat mit Acetophenon.

Tabelle III.

$[\alpha]$ als Funktion von ν^2.

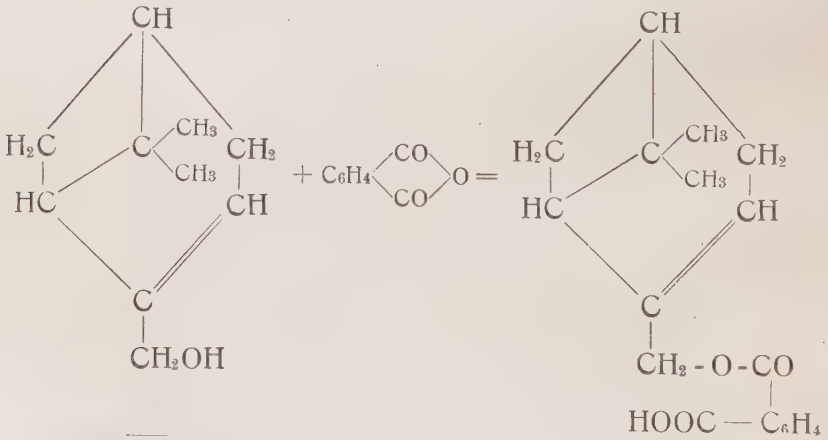


I Myrtenol ohne Lösungsmittel. II Acetonderivat in Benzol gelöst. III Acetonderivat ohne Lösungsmittel.
IV Acetophenonderivat in Benzol gelöst.

Experimenteller Teil.

Darstellung von reinem Myrtenol.

Als Ausgangsmaterial diente mir französisches Myrtenöl, welches nach Semmler u. Bartelt[1]) über den sauren Phtalsäureester gereinigt wurde. Von dem rohen Myrtenöl wurde die Fraktion von 103—108° bei 12 mm Druck benützt, die mit Phtalsäureanhydrid und trockenem Benzol 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Nachher giesst man in verdünnte Sodalösung und äthert aus, wobei sich dann in der wässrigen Lösung nur noch die Natriumsalze saurer Phtalsäureester primärer Alkohole befinden. Durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) werden die Ester in Freiheit gesetzt. Das zuerst ausfallende Oel wird nach einigem Stehen im Eisschrank fest; dann kocht man den Ester mit Ligroïn, um von unveränderter Phtalsäure zu trennen, die in Ligroïn unlöslich ist. Der Schmelzpunkt des Myrtenolphtalesters beträgt 114—115°. Nun wird der Ester in überschüssiger Natronlauge gelöst und dann ein Wasserdampfstrom hindurchgeleitet, der nach vorheriger Verseifung das reine Myrtenol mitreisst. Es hat Sdp_{12} 105°.



[1]) Ber. **40**, 1365 (1907).

Darstellung von Myrtenylbromid.

(Bromwasserstoffester des Myrtenols.)

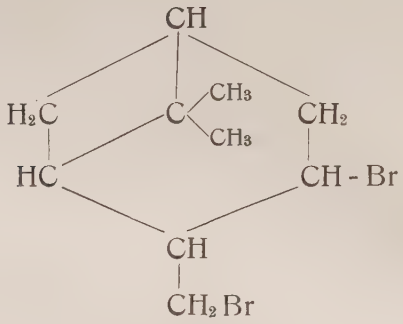
Von Dr. Lenzinger wurde das Myrtenylbromid schon erhalten, aber in sehr schlechter Ausbeute. Ich wiederholte seine Versuche, kam aber ebenfalls zu unbefriedigenden Resultaten. Das Myrtenol wurde aus einem Tropftrichter zu Phosphortribromid getropft. Dabei schied sich sofort phosphorige Säure ab ohne Bromwasserstoffentwicklung. Nachdem alles Myrtenol zugegeben war, erhitzte ich noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbad, zersetzte dann mit Eis und ätherte aus. Der Aether wurde mit Kaliumbicarbonat gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation im Vacuum von 13 mm ergab ein Oel, das bei 105—110° überging. Die Ausbeute war sehr schlecht, denn während der Destillation ging ein grosser Teil erst bei 114° über, aber unter Zersetzung. Das reine Bromid zeigte Sdp_{11} 102—103°.

Dann versuchte ich das Myrtenol, in Hexan gelöst, mit Phosphortribromid zu behandeln, aber diese Methode erwies sich als unbrauchbar. So weit hatte Dr. Lenzinger gearbeitet. Es galt nun vor allem ein Verfahren zu finden, das gestattete, das Bromid in guter Ausbeute darzustellen.

Hiezu löste ich 10 gr Myrtenol im doppelten Volumen der kalt gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig. Nach einigem Stehen fiel ein Oel aus, welches man sich setzen liess; die überstehende Flüssigkeit wurde abgehebert, das Oel in Aether gelöst und mit Bicarbonat geschüttelt, um die überschüssige Essigsäure zu zerstören. Die Destillation ergab ein gelbliches Oel vom Sdp_{13} 125 bis 132°, aber ebenfalls in sehr schlechter Ausbeute. — Nun wurden 10 gr Myrtenol in Aether gelöst und in der Kälte mit Bromwasserstoff gesättigt, dann goss man das Reaktionsgemisch auf Eis und neutralisierte mit festem Natriumbicarbonat. Nach dem Ausäthern und Abdestillieren des Aethers blieb ein Oel, das in ein Kältegemisch

gestellt wurde. Dabei schieden sich weisse Kristalle (Nadeln) ab, welche aus Ligroïn umkristallisiert wurden: sie hatten Smp. 154°.

Es ist wahrscheinlich ein Dibromid von folgender Konstitution:



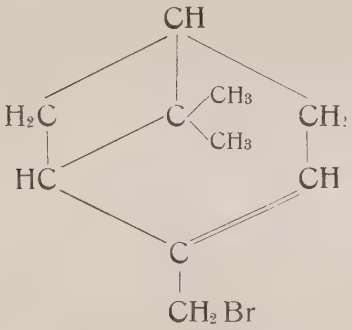
Infolge der sehr schlechten Ausbeute konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden.

Richtige Darstellungsmethode des Myrtenylbromids.

Es werden 12 gr Myrtenol in Aether gelöst und unter Abkühlung tropfenweise mit 14 gr Phosphortribromid versetzt. Es erfolgt eine stürmische Reaktion, wobei der Aether ins Sieden gerät und sich die phosphorige Säure als Oel abscheidet. Nach beendeter Reaktion erwärmt man noch eine Stunde auf dem Wasserbad; dann wird der Aether abgehoben mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Ich erhielt 14 gr Bromid, also eine Ausbeute von 82% der Theorie.

Das Bromid ist eine farblose, die Augen zu Tränen reizende Flüssigkeit, die ätherischen Geruch besitzt. Sie färbt sich bald gelb und ist in allen organischen Lösungsmitteln löslich.

Sdp_{12} 104—105°; $\alpha D = +32{,}1°$. Konstitution:



Zum Beweis dafür wurde eine Brombestimmung ausgeführt.

Analyse: 0,1561 gr Subst. gaben 0,1368 gr Ag Br

$C_{10}H_{15}Br$. Ber. 37,16 % Br.
Gef. 37,29 % Br.

Darstellung von Myrtenylchlorid.
(Chlorwasserstoffester des Myrtenols.)

Das Chlorid ist bereits bekannt. Semmler und Bartelt[1]) stellten es aus Myrtenol und Phosphorpentachlorid dar. Es hat Sdp_{12} 90°.

Ich versuchte nun ein dem erhaltenen Dibromid analoges Dichlorid darzustellen. Das Myrtenol wird in Aether gelöst, mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und eine Stunde lang erwärmt; dann giesst man in Wasser, neutralisiert mit Bicarbonat und äthert aus. Nach dem Vertreiben des Aethers bleibt ein Oel zurück, das in eine Kältemischung gestellt, sich in weisse Kristalle umwandelt, welche sich aus Ligroïn umkristallisieren lassen. Es sind weisse Nadeln vom Smp. 144°. Zu einer Analyse reichte die Menge des erhaltenen Dichlorides nicht aus, da beim Umkristallisieren viel als Harz verloren geht.

[1]) Ber. 40, 1368 (1907).

Einwirkung von Myrtenylmagnesiumbromid auf Aceton.

Man gibt zu 50 gr absolutem Aether und 3 gr Magnesiumspähnen, die mit einem Tropfen Methyljodid aktiviert worden sind, langsam 20 gr Myrtenylbromid, wobei sich Myrtenylmagnesiumbromid bildet:

$$C_{10}H_{15}Br + Mg = C_{10}H_{15}—Mg—Br.$$

Nach beendigter Reaktion wird noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Ist das Reaktionsprodukt abgekühlt, so lässt man langsam 5 gr Aceton (über Bisulfit gereinigtes) dazu fliessen, wobei der Aether stark aufkocht. Zum Schluss erwärmt man wieder etwa eine halbe Stunde und es entsteht nun das Additionsprodukt:

$$C_{10}H_{15}MgBr + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C_{10}H_{15}\\O—MgBr.\end{matrix}$$

Dieses Magnesiumsalz wird mit festem Ammonchlorid und Eis zersetzt, wobei ein gelbes Oel ausfällt. Dieses Oel ist nun nicht, wie man erwarten sollte, ein tertiärer Alkohol:

$$C_{10}H_{15}—C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OMgBr\\CH_3\end{matrix} + H_2O = Mg\!<\!\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix} + C_{10}H_{15}C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\\CH_3\end{matrix}$$

sondern es wird nach der Anlagerung spontan noch Wasser abgespalten bei der Zersetzung des Grignard'schen Salzes mit Salmiaklösung, indem ein Kohlenwasserstoff entsteht:

$$C_{10}H_{15}—C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OH\\CH_3\end{matrix} \longrightarrow H_2O + C_{10}H_{14}C\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}$$

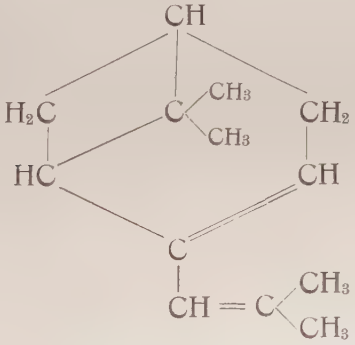
Dass kein Alkohol vorlag, wurde ausser durch die physikalischen Eigenschaften und die Analyse dadurch bewiesen, dass beim Kochen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat der Körper unverändert blieb. Es ist ein fast farb-

loses, geruchloses Oel vom Sdp_{12} 175°, das mit Wasserdampf flüchtig ist und sich in allen organischen Lösungsmitteln löst.

Analyse: 0,1592 gr Subst. gaben 0,5181 gr Co_2 u. 0,1593 gr H_2O

$C_{13}H_{20}$ Ber. C = 88,55% H = 11,44%
Gef. C = 88,76% H = 11,20%

Die Konstitution ist folgende:



Wegen Mangel an Material konnte die Konstitution leider nicht bewiesen werden (vergl. Einleitung).

Tabelle I.

Refraktion des Myrtenols.

$D_{20} = 0{,}9763$.

Refraktion	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1{,}49356$	44,81	45,03	45,57	46,05	0,75	1,24	Ber.
$n_D = 1{,}49642$[1])	44,73	44,94	45,52	46,03	0,79	1,30	Gef.
$n_\beta = 1{,}50398$	— 0,08	— 0,09	— 0,05	— 0,02	— 0,04	— 0,06	M. E.
$n_\gamma = 1{,}51066$	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Semmler und Bartelt fanden $n_D = 1{,}49668$.

Tabelle II.

Polarisation des Körpers aus Aceton und Myrtenylmagnesiumbromid.

a) Ohne Lösungsmittel:

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$[\alpha]F-[\alpha]C$
Rohr 5 cm . .	α_D^{20}	9,74°	12,03°	13,97°	17,50°	—	—
$d_4^{20} = 0{,}9471$ . .	$[\alpha]_D^{20}$	20,57°	25,40°	29,50°	36,95°	1.8	16,38
	[M]	36,24°	44,74°	51,97°	65,09°	—	—

b) In Benzol gelöst:

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$[\alpha]F-[\alpha]C$	$\lambda\ \alpha$
Rohr 10 cm	α_D^{20}	2,01°	2,49°	2,91°	3,65°	—	—	–
$d_4^{20} = 0{,}8820$	$[\alpha]_D^{20}$	22,79°	28,23°	32,99°	41,38°	1,8	18,59	714 $\mu\mu$
p = 10,00 %	[M]	40,15°	49,63°	58,11°	72,90°	—	-	—

Tabelle III.

Refraktion des Körpers aus Aceton und Myrtenylmagnesiumbromid.

Refraktion	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1{,}50955$	56,58	—	57,62	58,28	1,04	1,70	Ber. 2 F
n_D	56,03	—	56,61	57,23	0,58	1,20	Gef.
$n_\beta = 1{,}52116$	— 0,55	—	— 1,01	— 1,05	— 0,51	— 0,52	M E
$n_\gamma = 1{,}52795$	— 0,31	—	— 0,57	— 0,59	— 46 %	— 30 %	Σ E

Anlagerung von Acetophenon an Myrtenylmagnesiumbromid.

Diese Reaktion wurde ganz analog derjenigen mit Aceton ausgeführt. Es wurden angewandt: 20 gr Myrtenylbromid, 50 gr Aether, 3 gr Magnesiumspähne; nachher liess man 11,2 gr Acetophenon dazutropfen. Das Resultat dieser Reaktion war ebenfalls ein Kohlenwasserstoff. Ein beinahe farbloses Oel, geruchlos, mit Wasserdampf flüchtig und löslich in allen organischen Lösungsmitteln, das Sdp_{12} 180° hatte.

Analyse: 0,1480 gr Subst. gaben 0,4926 gr CO_2 und 0,1225 gr H_2O.

$C_{18}H_{22}$ Ber. C = 90,69% H = 9,31%
Gef. C = 90,77% H = 9,26%

Konstitution:

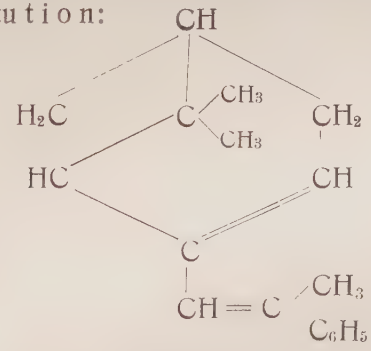


Tabelle IV.

Polarisation des Körpers aus Acetophenon und Myrtenylmagnesiumbromid.

In Benzollösung:

	Licht	C	D	E	F	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$	$[\alpha]F-[\alpha]C$	$\lambda\,\alpha$
Rohr 10 cm	α_D^{20}	1,19°	1,44°	1,65°	1,98°	—	—	—
$d_4^{20}=0,8845$	$[\alpha]_D^{20}$	13,45°	16,28°	18,65°	22,38°	1,7	8,93	790 $\mu\mu$
p = 10,0%	[M]	32,04°	38,78°	44,42°	53,30°	—	—	—

Das spez. Gewicht d_4^{20} ohne Benzollösung = 0,9565.

Tabelle V.

Refraktion des Körpers aus Acetophenon und Myrtenylmagnesiumbromid.

Refraktion	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1{,}51353$	75,89	76,38	77,52	78,54	1,63	2,65	Ber. 2 *F*
$n_D = 1{,}51572$	74,90	75,18	76,20	77,05	1,30	2,15	Gef.
$n_\beta = 1{,}52409$	— 0,99	— 1,20	— 1,32	— 1,49	— 0,33	— 0,50	*M E*
$n_\gamma = 1{,}53116$	— 0,41	— 0,50	— 0,55	— 0,62	— 20%	— 19%	Σ *E*

II. Synthetische Versuche in der Reihe der Cineolsäure und des Cineols.

Theoretischer Teil.

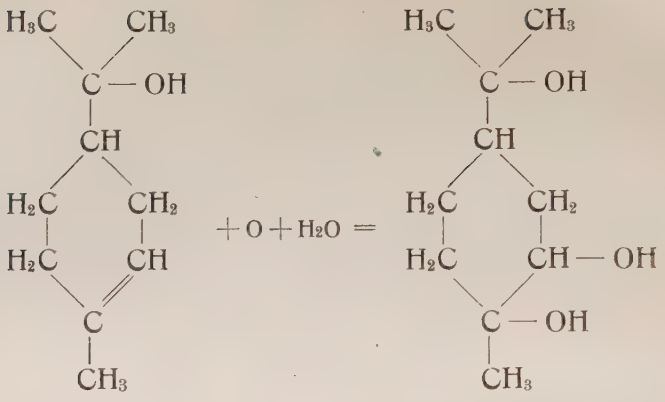
Allgemeines.

Aus dem Basler Laboratorium sind vor einiger Zeit verschiedene Abhandlungen hervorgegangen, welche den Abbau und die Konstitution des Cineols und der Cineolsäure zum Gegenstand hatten. Nach dem es gelungen war, durch Abspaltung einer Carboxylgruppe aus der zweibasischen Cineolsäure die einbasische Cinensäure[1]) darzustellen, gelang es später Rupe und Schlochoff[2]) und Rupe und Liechtenhahn[3]) die Cinensäure synthetisch aus dem Methylheptenon zu gewinnen und da für dieses Keton bereits eine Synthese vorlag[4]), so war damit eine Totalsynthese der Cinensäure durchgeführt.

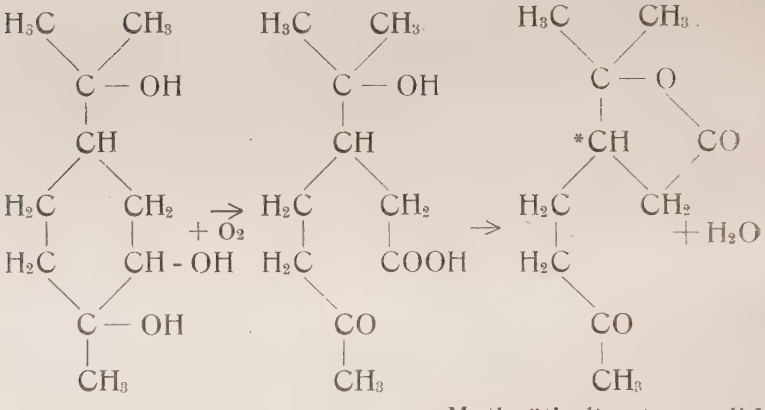
Es fehlt noch eine Synthese der Cineolsäure selbst. Die vorliegende Arbeit hatte den Zweck, Synthesen in der Reihe des Cineols und der Cineolsäure anzubahnen.

Ein geeignetes Ausgangsmaterial schien ein Abbauprodukt des Terpineols zu sein, das aus diesem auf folgendem Wege erhalten wird:

[1]) Ber. **34**, 2191 (1901).
[2]) Ber. **38**, 1502 (1905); Diss. Basel 1906.
[3]) Ber. **41**, 1278 (1908); Diss. Basel 1907.
[4]) Ber. **26**, 2718 (1893). — Ber. **31**, 2990 (1898). — Ann. **258**, 320, (1890). — Compt. rend. **126**, 1423. — Bull. Soc. Chim. III **17**, 175.



Terpineol 1, 2, 8 — Trioxy-*p*-Menthan



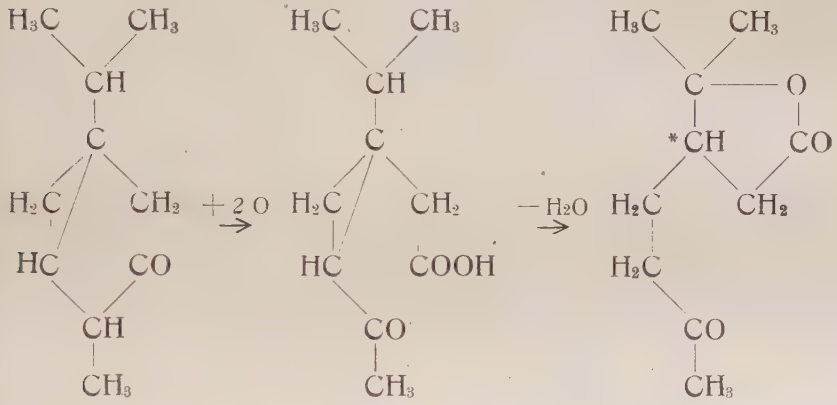
Methoäthylheptanonolid

Dieses eigentümliche Ketolakton, das Lakton einer α-Acetyl-β-isopropylvaleriansäure, ist verhältnismässig — wenn auch mit ziemlich grossem Zeitaufwand — leicht zugänglich. Leider fehlt diesem Körper die optische Aktivität, obgleich er — bei Stern* — ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. (Die β-Methyladipinsäure

CH_2—CH_2 - COOH

CH_3—*CH—CH_2 - COOH aus dem Menthon z. B. ist

optisch aktiv.) Es lässt sich eine optisch aktive Form, allerdings auf einem grösseren Umwege aus dem Tanaceton[1]) oder Thujon darstellen.



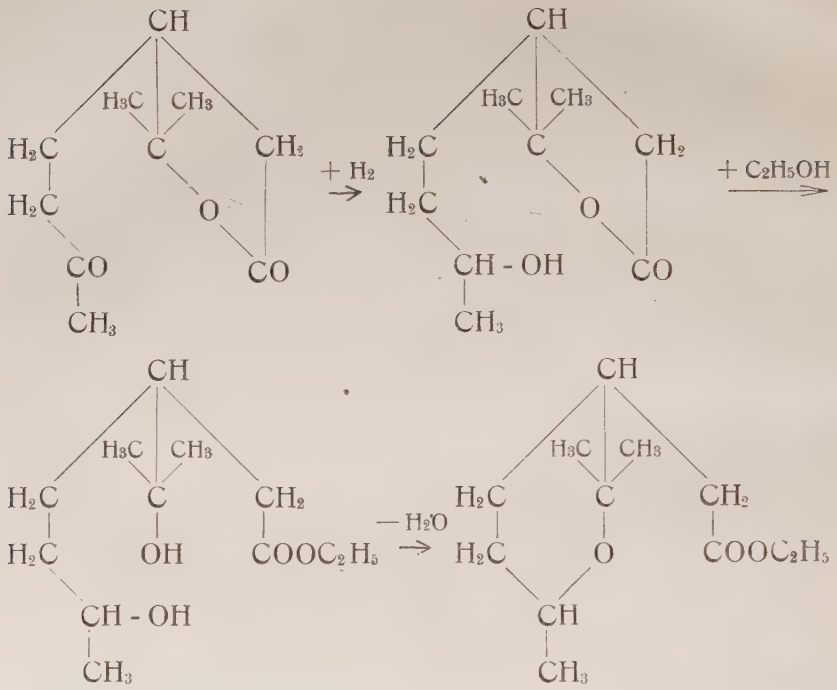
Tanaceton, α-Tanacetonketocarbonsäure, Ketolakton

Es hätte einen besonderen Reiz gehabt, die hier vermittelst der Synthese zu erhaltenden Körper im optisch aktiven Zustande zu besitzen. Wegen der Schwerzugänglichkeit des oben genannten aktiven Ketolaktons sollte ich zunächst die Versuche mit dem leichter zugänglichen inaktiven über Terpineol durchführen.

Zunächst wurden einige Kondensationsprodukte mit der Ketogruppe und aromatischen Aldehyden dargestellt, die allerdings ihr besonderes Interesse erst dann haben werden, wenn sie von der optisch aktiven Form dargestellt werden können.

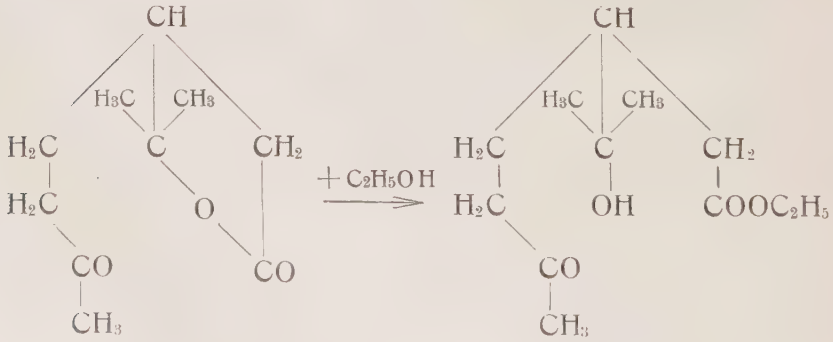
Dann sollte die Hydroxylgruppe reduziert werden zum sekundären Alkohol, weil dann unter nachheriger Oeffnung des Laktonringes zu einem Ester Cineol ähnliche Substanzen unter Wasserabspaltung hätten erhalten werden können.

[1]) Ann. **323**, 372 (1902), Ann. **276**, 164 (1893); Ber. **26**, 3347 (1892): Ber. **30**, 431 (1897); Ber. **29**, 543 (1896).



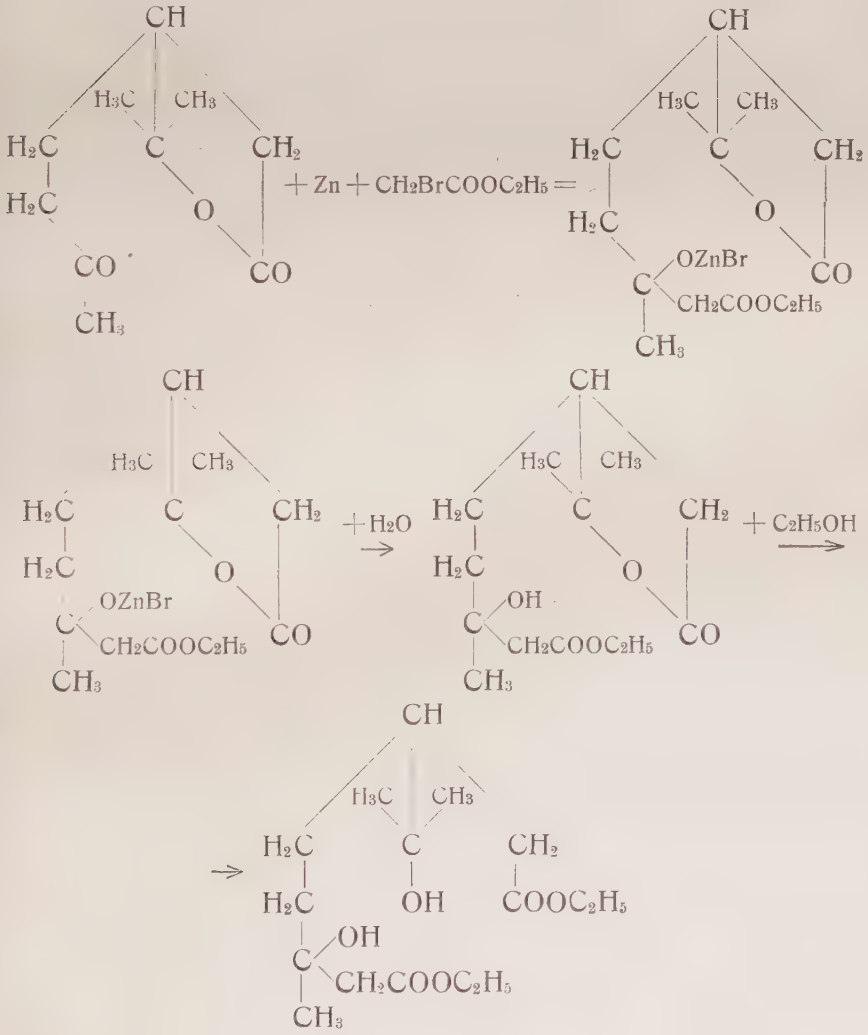
Merkwürdigerweise gelang die Reduktion des Ketons auf keinem Wege. Der Laktonring scheint hier einen eigentümlichen Einfluss auf die Ketogruppe auszuüben, da selbst Natrium und Alkohol ohne Einfluss blieb.

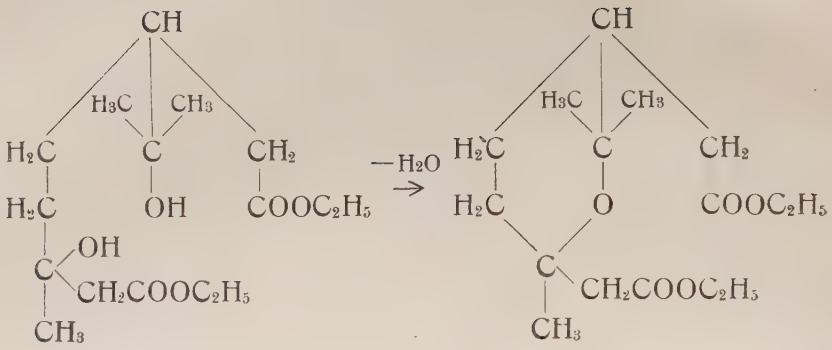
Dann wurde versucht, den Ester der Oxysäure darzustellen:



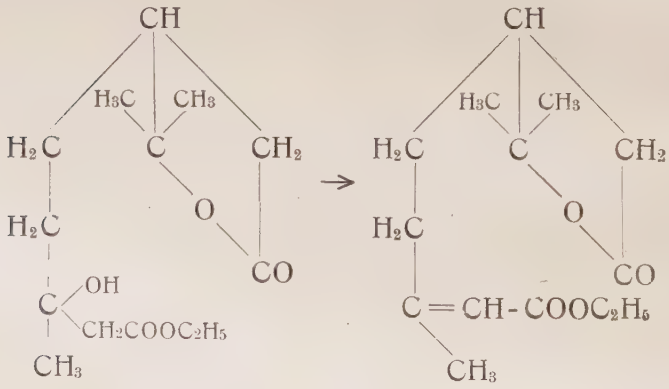
Auch das gelang nicht; der Laktonring zeigte sich von einer fabelhaften Beständigkeit.

Die Bildung eines neuen Oxyesters an der Ketogruppe durch Anlagerung von Zink und Bromessigester nach der Methode von Saytzeff und Reformatsky sollte unter darauf folgender Oeffnung des Laktonringes und nachheriger Wasserabspaltung zu einer Homocineolsäure führen.

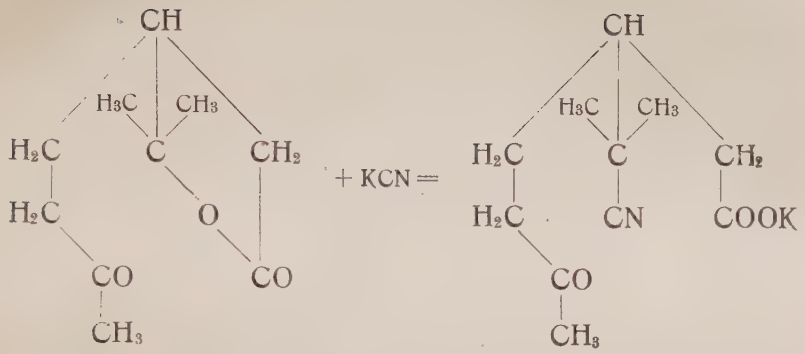




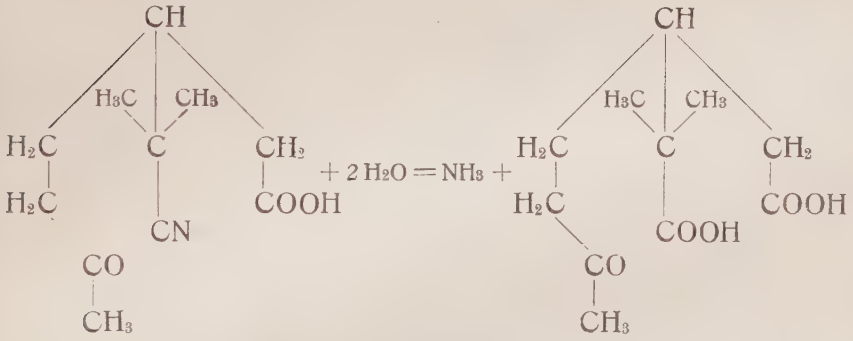
Die Addition an die Ketogruppe gelang, aber nur schwierig; erstens wurde sogleich Wasser abgespalten unter Bildung eines ungesättigten Esters:



Ferner waren die Ausbeuten so schlecht, dass dieser Gedanke nicht mehr weiter verfolgt werden konnte. — Eine Aufspaltung des Laktonringes gelang schliesslich doch nach einer schon mehrfach benützten Methode mit Hilfe von Cyankalium. Dabei wurde eine Nitrilcarbonsäure erhalten,

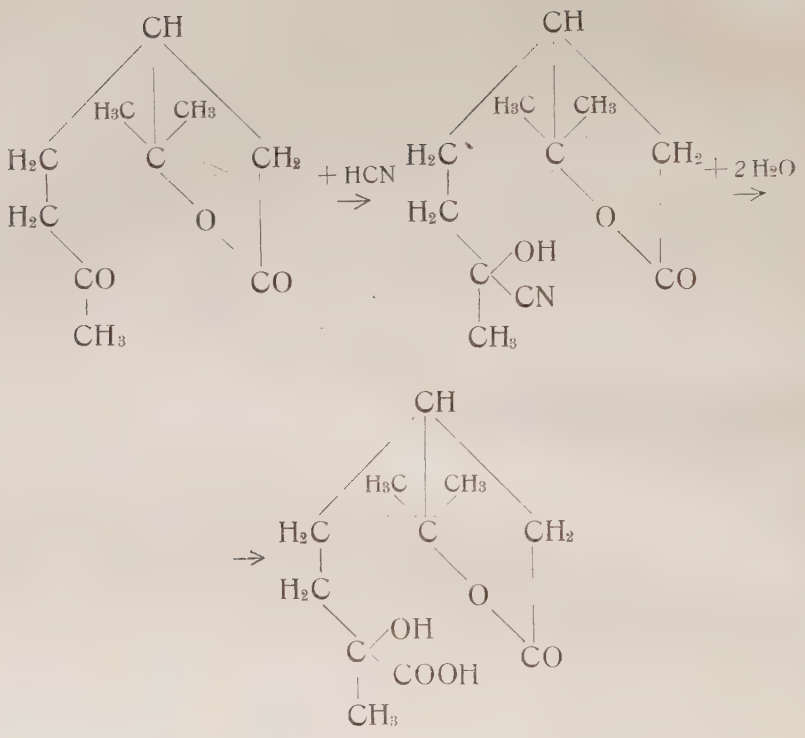


welche durch Verseifung in eine Dicarbonsäure übergeführt werden konnte.

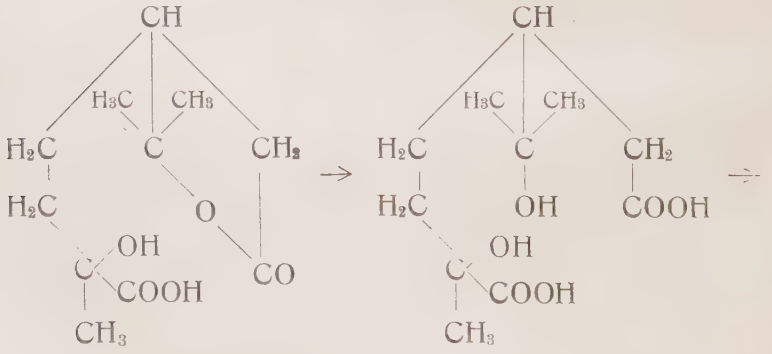


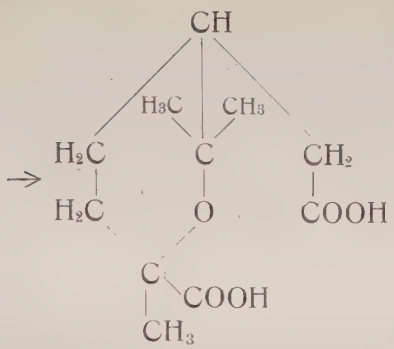
Dies ist eine gem.-Dimethylglutarsäure, welche am β-Kohlenstoffatom noch den Rest — CH_2 - CH_2 - CO - CH_3 besitzt. Mit einer Säure von einer derart interessanten Konstitution hätten sich viele hübsche Synthesen ausführen lassen. Allein auch bei dieser Synthese waren die Ausbeuten so schlecht, dass auf weiteres verzichtet werden musste.

Glatt verlief endlich die Anlagerung von Cyanwasserstoff an die Ketogruppe. Es wurde ein Cyanhydrin erhalten, welches sich ebenfalls sehr gut zu einer Oxysäure verseifen liess:

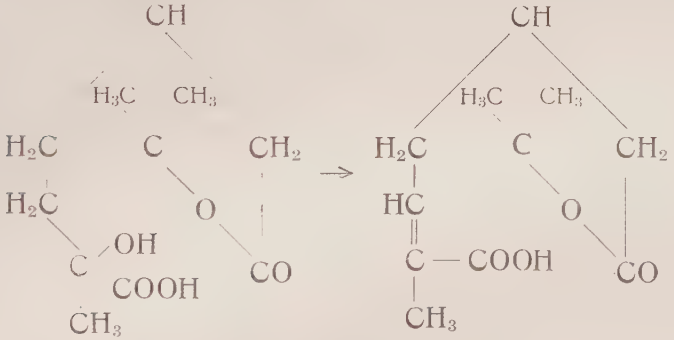


Die Versuche, nun unter Oeffnung des Laktonringes zur Oxysäure zu oxydartigen Ringen zu gelangen:

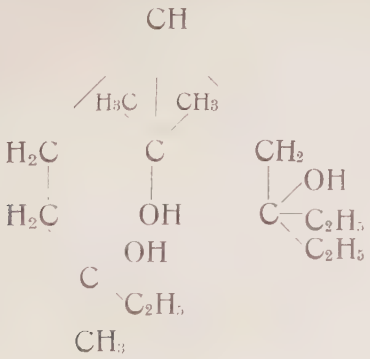




also eine Cineolsäure zu erhalten, schlugen leider wieder fehl, da sie an der unglaublichen Beständigkeit des Laktonringes scheiterten; dafür konnte aus der Oxysäure unter Abspaltung von Wasser eine ungesättigte Säure erhalten werden:

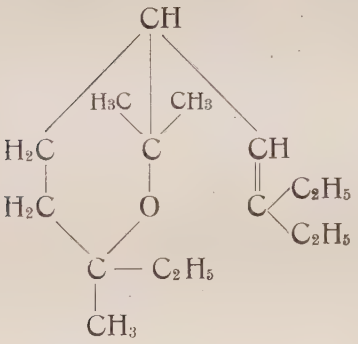


Ohne Schwierigkeit vollzog sich die Addition von drei Molekülen Aethylmagnesiumbromid an das Ketolakton; dabei entstand der tritertiäre Alkohol:

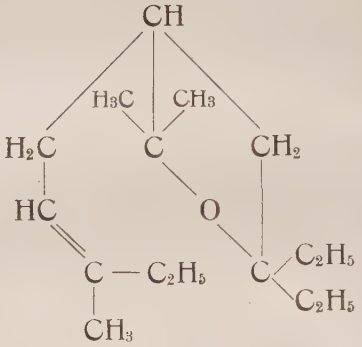


Durch Einwirkung von Bromwasserstoff entstand der dreifache Bromwasserstoffester, aus welchem durch Abspaltung von Bromwasserstoff eine eigentümliche, noch sauerstoffhaltige Verbindung erhalten wurde, die auch als Nebenprodukt bei der Synthese mit Aethylmagnesiumbromid schon entstanden war. Für diesen Körper sind verschiedene Formeln möglich.

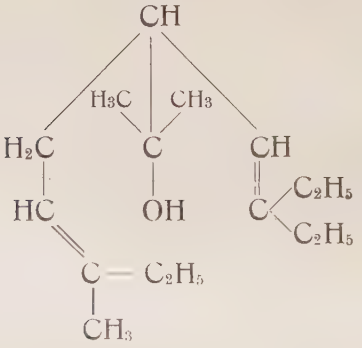
I.



II.

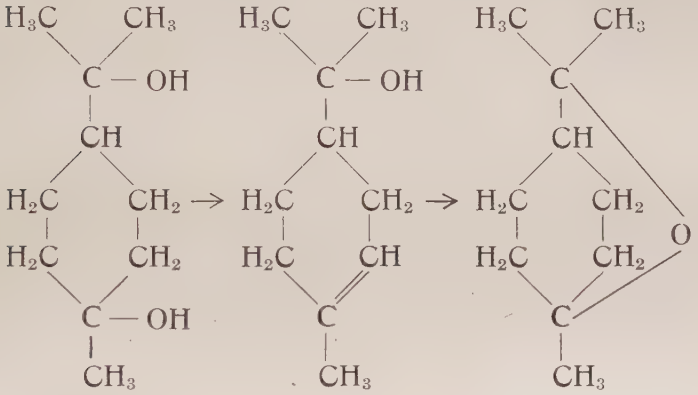


III.



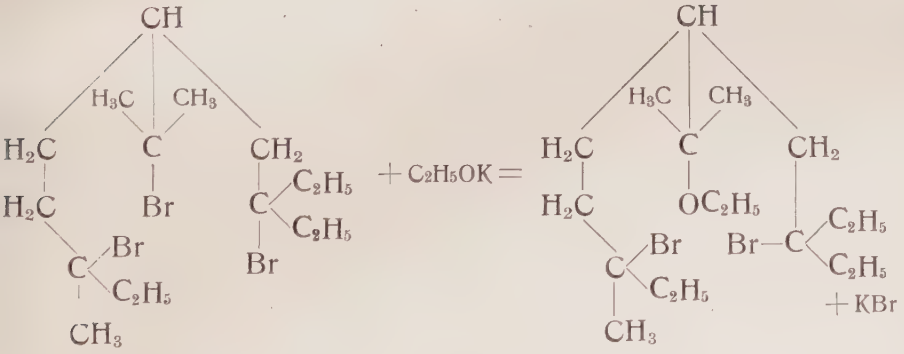
Formel I und II würden einem Derivat des Cineols entsprechen, oder aber es ist noch eine Hydroxylgruppe übrig (III) und ein zweifach ungesättigter Alkohol entstanden. (Es sind aber für einen solchen auch noch andere Formeln möglich). Der leidige Mangel an Material machte auch hier eine vollkommene Aufklärung über die

Konstitution vorläufig unmöglich. Doch scheint uns Formel I am wahrscheinlichsten. Aehnliches vollzieht sich bei der Bildung des Cineols aus Terpineol [1])



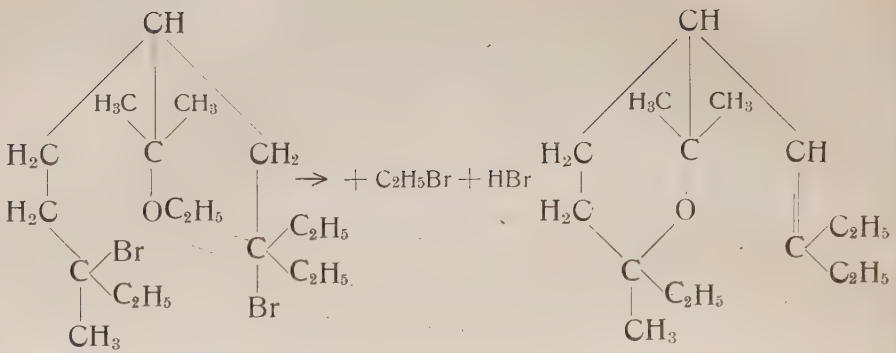
Terpinhydrat Terpineol Cineol

oder bei den von Rupe und Schlochoff [2]) durchgeführten Synthesen des Cinens. Aus dem Tribromid kann eine solche Brückenbindung entstehen nach folgender Gleichung:

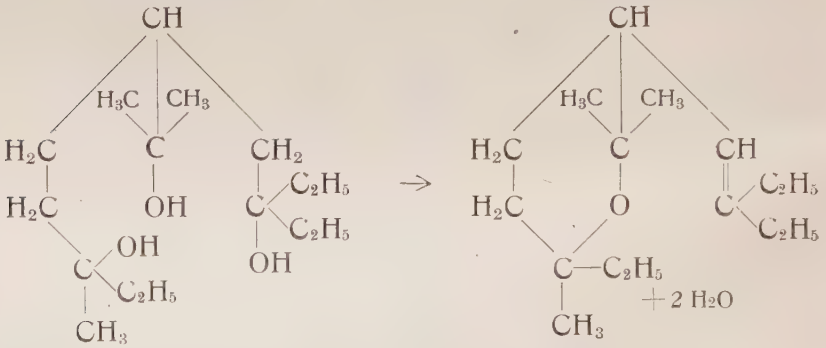


[1]) Ann. **231**, 18 (1885); Ann. **239**, 28 (1887); Ann. de Chim. et de Phys. **VI**, **16**, *282* (1889).

[2]) Ber. **38**, 1502 (1905); Diss. Basel (1906).



Leicht verständlich ist die Bildung einer solchen Substanz aus dem tritertiären Alkohol, der bei seiner Synthese spontan 2 Mol Wasser abgespalten hat und nach Analogie der von Rupe und Schlochoff[1]) gefundenen Cinensynthese liegt hier die Bildung eines solchen Oxydringes sehr nahe.



Da dieser Teil der Arbeit wiederholt werden soll, so steht zu hoffen, dass die Konstitution dieses interessanten Körpers bald aufgeklärt sein wird.

Methoden.

Im Hinblick auf die später auszuführende Bearbeitung des optisch aktiven Ketolaktons sollten zuerst einige Kondensationen mit der Ketogruppe ausgeführt werden.

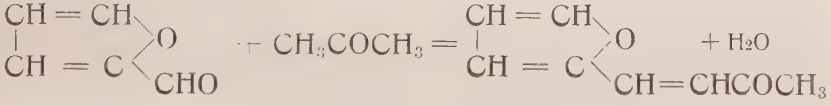
[1]) Ber. **38**, 1502 (1905); Diss. Basel (1906).

Zuerst versuchte ich die Kondensationen mit Aldehyden und Natronlauge. Claisen[1]) stellte auf diese Weise das Aethylidenaceton dar aus Acetaldehyd und Aceton, doch erhielt er einen Ketoalkohol als Zwischenprodukt, der dann mit Essigsäureanhydrid Wasser abspaltete:

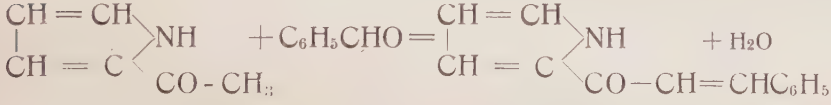
$$CH_3CHO + CH_3CO\,CH_3 \rightarrow CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}H - CH_2 - CO - CH_3$$

$$CH_3\overset{OH}{\overset{|}{C}}H - CH_2COCH_3 \rightarrow CH_3CH = CH - CO - CH_3$$

Ich konnte in meinem Fall ein solches Zwischenprodukt nicht fassen, wie auch Claisen und Ponder[2]) aus Benzaldehyd, Aceton und Natronlauge direkt Benzalaceton erhielten. Claisen zeigte, dass diese Methode einer grossen Ausdehnung fähig ist und dass sie sich auf alle möglichen aliphatischen und cyklischen Ketone anwenden lässt. So erhielt Schmidt[3]) Furfuralaceton aus Furfurol und Aceton:



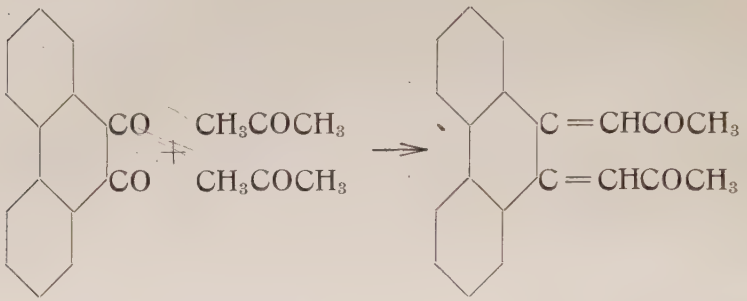
Dann Ciamician[4]) aus Pyrrylmethylketon und Benzaldehyd das Pyrrylcinnamenylketon:



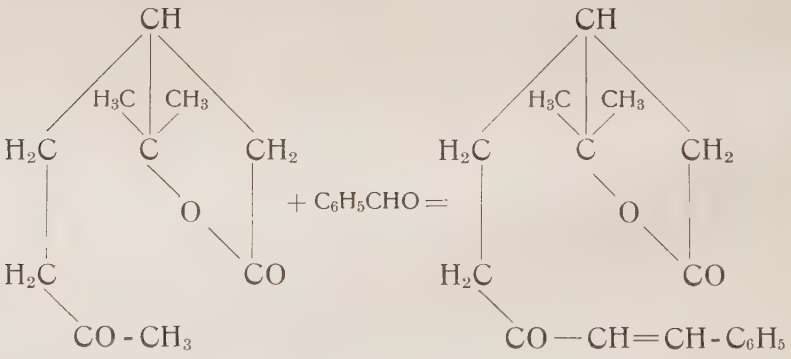
Aber auch Substanzen mit kondensierten Ringen können in der oben beschriebenen Weise reagieren; so

[1]) Ber. 25, 3164 (1892).
[2]) Ber. 14, 349, 2460 (1881); Ann. 218, 121 (1883); Ann. 223, 138 (1884).
[3]) Ber. 14, 1459 (1881).
[4]) Ber. 17, 2947 (1884.)

kondensierten J a p und M i l l e r[1]) Phenanthrenchinon mit Aceton unter Mithilfe von Kalilauge.

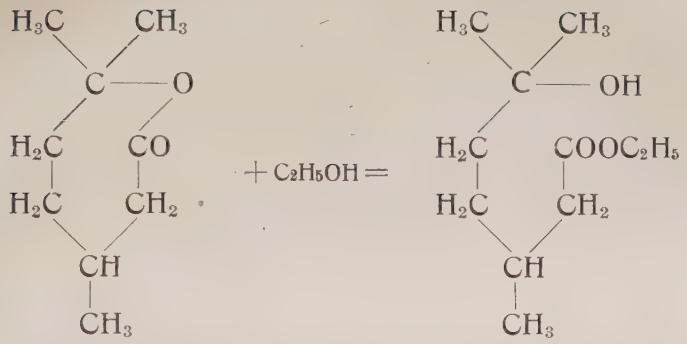


Auch mir lieferte diese Methode vortreffliche Dienste, indem ich dabei Ketonkondensationen erhielt, ohne dass der Laktonring angegriffen wurde. So kondensierte ich das Ketolakton mit Benzaldehyd, Anisaldehyd und Piperonal. Immer erhielt ich dabei gut kristallisierende weisse oder gelbliche Substanzen, z. B.



Im nächsten Abschnitt versuchte ich den Ester der Oxysäure, die aus dem Ketolakton mit Mineralsäure entstand, darzustellen mit Alkohol und Schwefelsäure. Dasselbe führten A. B a e y e r und V. V i l l i g e r[2]) aus mit Menthonlakton, das sie in Dimethyloctanolsäureäthylester überführten:

[1]) Ber. **17**, 2826 (1884).
[2]) Ber. **33**, 860 (1900).

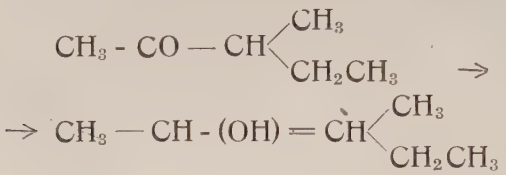


Sie erhielten gute Resultate, sowohl bei Anwendung von Schwefelsäuremonohydrat als auch durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Laktons mit Schwefelsäure. Meine Versuche auf diesem Gebiet schlugen alle fehl; ich erhielt geringe Mengen eines Oeles, das vielleicht eine ringförmige Konstitution hat. Auch einen gechlorten Ester, in welchem die Hydroxylgruppe der Oxysäure durch Chlor ersetzt ist, erhielt ich nicht, trotzdem das sonst nicht gerade schwer fällt, bei Anwendung von alkoholischer Salzsäure ein γ-Lakton in den Ester der γ-Chlorsäure überzuführen. Schwefelsäure ohne Alkohol im Rohr ergab — vermutlich ringförmige — Substanzen von terpenartigem Geruch, deren Konstitution wegen Mangel an Material nicht aufgeklärt werden konnte. Negativ fielen auch die Versuche aus das Ketolakton zu reduzieren. Hier lag eine doppelte Möglichkeit vor; es konnte entweder nur die Ketogruppe zum sekundären Alkohol reduziert werden, ohne dass der Laktonring angegriffen wurde, oder aber es konnte auch der letztere reagieren. Mit Natriumamalgam werden im allgemeinen Laktone in Glycole übergeführt, wie z. B.

Butyrolakton Butylenglycol

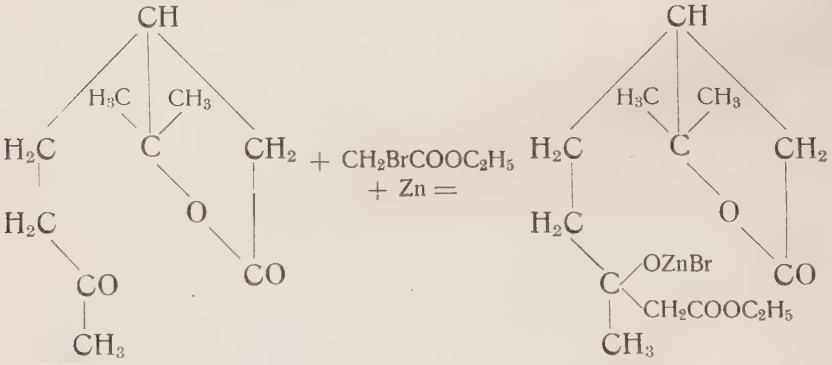
Methoden, die sehr oft mit gutem Erfolge für die Reduktion von Ketonen zu sekundärem Alkohol benützt werden,

sind zunächst die Verwendung von wässrigem Aether und Natrium. Auf diese Weise hat Wislicenus[1]) Methyl-β-butylketon zu Methyl-β-butylcarbinol reduziert:

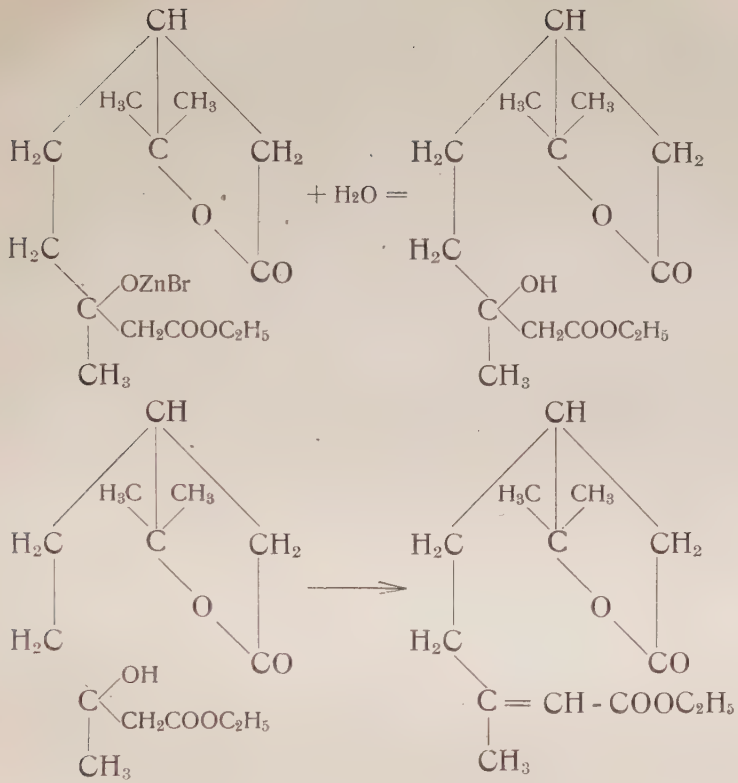


Ebenso Beckmann[2]) den Kampher zu Borneol und Isoborneol, wobei er ein Kampherpinakon als Nebenprodukt erhielt. Ein weiteres Reduktionsmittel ist Alkohol und Natrium. Dieses Verfahren zeitigt seine besten Resultate in der cyklischen Reihe. So hat Wallach[3]) den Kampher zu Borneol und Isoborneol reduziert; Semmler[4]) das Carvon zu Dihydrocarveol und das Pulegon zu Menthol. Ferner haben Möhlau und Klopfer[5]) das Michler'sche Keton zum Michler'schen Hydrol reduziert. Beide Methoden versagten leider. In allen Fällen wurde das Ketolakton unverändert zurückgewonnen.

Mit Hilfe einer sehr wichtigen Methode sollte das Additionsprodukt von Bromessigester und Zink an das Ketolakton dargestellt werden.



[1]) Ann. **219**, 309 (1883).
[2]) Ber. **22**, 912 (1889); **27**, 2348 (1894); Ann. **292**, 1 (1896).
[3]) Ann. **230**, 225 (1885).
[4]) Ber. **34**, 3123 (1901).
[5]) Ber. **32**, 2146 (1899).

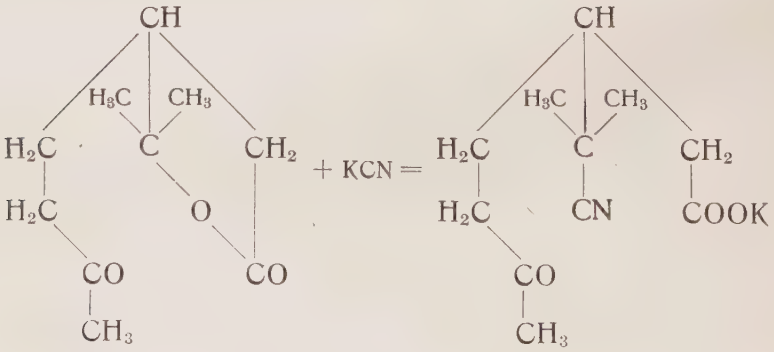


Diese Reaktion nach Saytzeff und Reformatsky[1]) wurde in unserem Laboratorium vielfach mit den besten Erfolgen durchgeführt. Z. B. kondensierte Busolt[2]) Benzophenon mit Bromessigester und Zink in Benzollösung zum Aethylester der β-Oxy-β-phenyl-hydrozimtsäure und Acetophenon zum β-Oxy-β-methylhydrozimtsäureäthylester. Ebenso stellten Reformatsky und Plesconossoff[3]) das Additionsprodukt von Bromisobuttersäureester an Aceton dar unter Bildung der Tetramethyl-äthylenmilchsäure und Saytzeff und Reformatsky[4]) das von Chloressigester und Jod-

[1]) Ber. **28**, 2842 (1895); **28**, 2838 (1895).
[2]) Diss. Basel (1909).
[3]) Ber. **28** 2838 (1895).
[4]) Ber. **20**, 1210 (1887).

essigester an Aceton. Diese Reaktion ist mit den meisten Ketonen ausführbar; ich aber begegnete hier unerwarteten Schwierigkeiten. Die Reaktion war in diesem Falle ganz unberechenbar. Nur zweimal verlief sie, nachdem sie einmal eingeleitet war, spontan ohne äussere Wärmezufuhr, wie das bei gut gehenden Synthesen der Fall sein muss; aber auch dann nur, als ich das Zink vorher stark mit Bromwasserstoff angeätzt hatte. Sonst aber ging die Reaktion äusserst träge, selbst nach längerem Kochen wurde nie alles Zink verbraucht und die Ausbeuten liessen sehr zu wünschen übrig. Auch hier spaltete der primär entstandene Oxysäureester Wasser ab unter Bildung eines ungesättigten Esters, wie man das bei dieser Reaktion schon oft beobachtete. Durch Verseifung des Esters entstand eine Säure, die unter vermindertem Druck destilliert wurde, wobei sich wahrscheinlich ein ringförmiger Körper bildete, dessen Konstitution leider wegen Mangel an Material nicht aufgeklärt werden konnte.

Die Aufspaltung des Laktonringes durch Erhitzen mit Kaliumcyanid glückte und, wie das bei den meisten Laktonen der Fall ist, entstand das Halbnitril einer Dicarbonsäure.

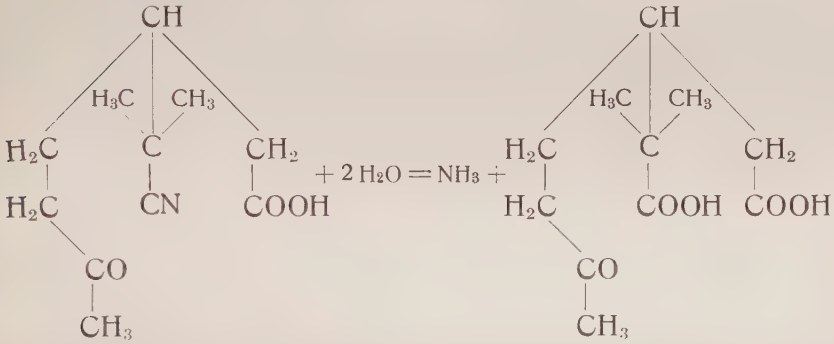


Diese Reaktion wurde von Wislicenus[1]) entdeckt, der gleiche Mengen Phtalid und Cyankalium auf

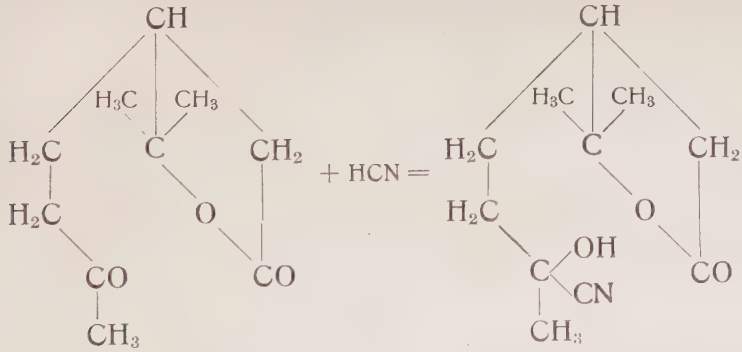
[1]) Ber. **18**, 172 (1885); **19**, R. 439 (1886); Ann. **233**, 101 (1886).

180° im Oelbad erhitzte und daraus Benzylcyanid-o. carbonsaures Kalium erhielt:

Ferner entstand aus Valerolakton γ-cyanvaleriansaures Kalium. Die Verseifung der aus dem Ketolakton mit Kaliumcyanid entstandenen Nitrilcarbonsäure zur Dicarbonsäure verlief ebenfalls ganz normal:



Hierauf folgte die Darstellung des Cyanhydrins (Anlagerung von Blausäure an die Ketogruppe des Ketolaktons).



Zu dieser Reaktion können verschiedene Methoden angewendet werden. Wislicenus[1]) war einer der

[1]) Ann. **128**, *22* (1863).

ersten, die Cyanwasserstoff an die Carbonylgruppe anlagerten mit Hilfe von Cyankalium und konz. Salzsäure; er stellte auf diese Weise aus Acetaldehyd das α-Milchsäurenitril dar:

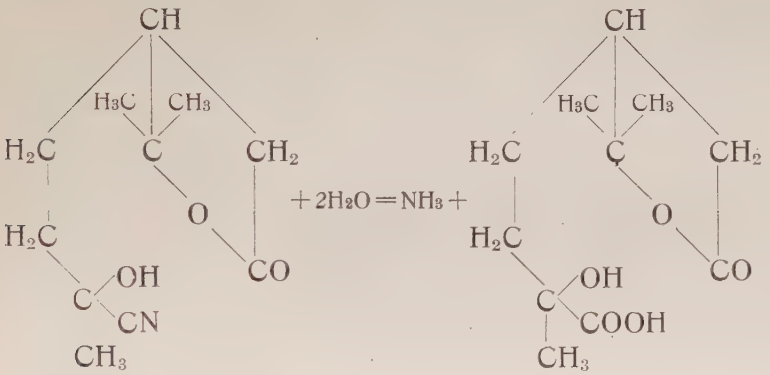
$$CH_3CHO + HCN = CH_3CH\begin{matrix}OH\\CN\end{matrix}$$

Böcking[1]) erhitzte Aethylmethylketon mit Blausäure im Rohr auf 70°; Städeler[2]) kochte Aceton mit Cyanwasserstoff und Simpson und Gautier[3]) erhielten das α-Milchsäurenitril durch Stehenlassen von Acetaldehyd und Blausäure in der Kälte. Ich erhielt bei Anwendung aller dieser Methoden nur eine schlechte Ausbeute an Cyanhydrin; erst als ich eine Lösung des Ketolaktons in wasserfreier Blausäure unter Kühlung mit einer Spur Cyankalium als Katalysator versetzte, erhielt ich beinahe die theoretische Ausbeute. Auffallend ist, dass bei diesem Cyanhydrin die Blausäure sich leicht wieder abspalten lässt, was sonst bei Cyanhydrinen nicht häufig der Fall ist. Man braucht es nur auf den Schmelzpunkt zu erhitzen oder mit Alkalien in der Kälte stehen zu lassen, um bereits eine quantitative Abspaltung von Cyanwasserstoff zu erzielen, wobei das Ketolakton wieder vollkommen rein zurückgewonnen wird. Ich fand in der neuesten Literatur eine Stelle beschrieben von einer leichten Abspaltung von Blausäure aus einem Cyanhydrin. Auwers und Krollpfeiffer[4]) stellten unter Zuhilfenahme einer konz. Kaliumcyanidlösung als Katalysator das Oxynitril des 1,3 Dimethylcyklohexanons-5, des 1-Methylcyklohexanons und des Cyklohexanons dar. Beim Dimethylderivat erhielten sie die entsprechende Oxysäure sehr leicht, das Methylderivat spaltete beim Erhitzen oder beim Versetzen mit Säure sofort Cyanwasserstoff ab,

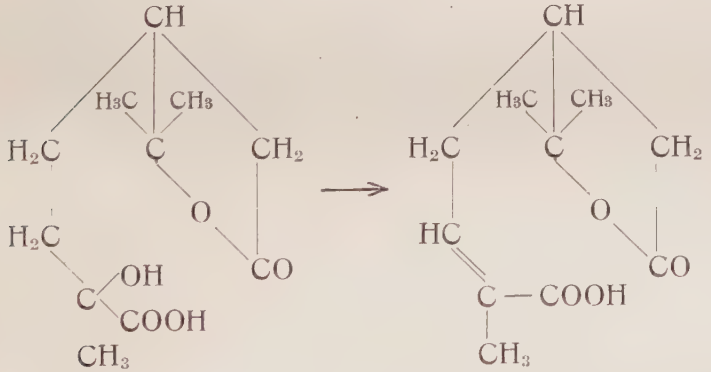
[1]) Ann. **204**, 18 (1880).
[2]) Ann. **111**, 320 (1859).
[3]) J. 1876, 532
[4]) Ber. **48**, 1389 (1915).

während das Cyklohexanoncyanhydrin erst mit alkoholischem Kali Blausäure abspaltete.

Im auffallenden Gegensatz steht das Verhalten meines Cyanhydrins gegenüber Mineralsäuren: hier erfolgt eine vollkommen normale Verseifung.

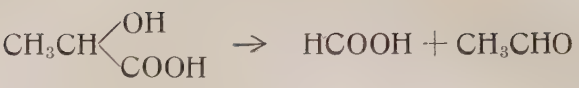


Durch Destillation dieser Oxysäure unter vermindertem Druck wird Wasser abgespalten unter Bildung einer ungesättigten Säure:



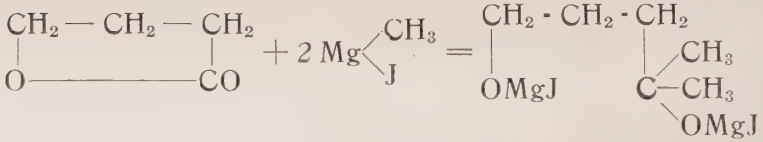
Gewöhnlich geben α-Oxysäuren durch Wasserabspaltung dimolekulare Anhydride oder um ein Kohlenstoffatom ärmere Aldehyde. So hat Blaise[1]) Milchsäure in den Acetaldehyd übergeführt unter gleichzeitiger Bildung von Ameisensäure:

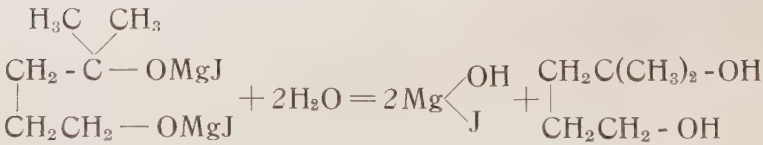
[1]) C. 1904 I 1065.



Beim Verestern der Oxysäure erhielt ich den Ester der ungesättigten Säure.

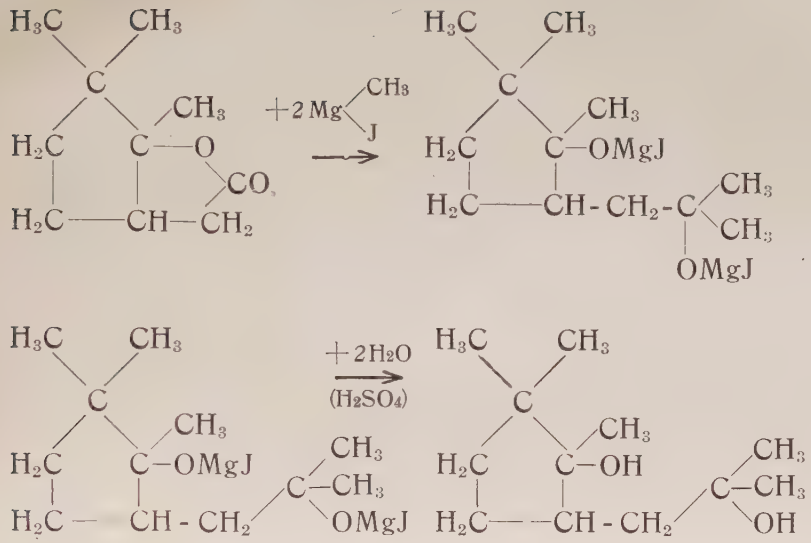
Es sollte nun noch versucht werden, möglichst viele Hydroxylgruppen in das Molekül des Ketolaktons einzuführen, um unter Abspaltung von Wasser wenn möglich zu ringförmigen, oxydartigen Verbindungen zu kommen. Dazu benützte ich die Grignard'sche Reaktion. Bei der Einwirkung von Halogenmagnesiumalkylen reagieren Laktone so, dass der Laktonring unter dem Einfluss von zwei Mol Alkylmagnesiumhalogenid aufgespalten wird zu einem Additionsprodukt, aus welchem nach der Hydrolyse ein zweifacher Alkohol entsteht, wie das zwei Beispiele zeigen sollen. L. Henry [1]) stellte aus Butyrolakton das asymetrische Dimethylbernsteinsäureglycol dar mit einer ätherischen Methylmagnesiumjodidlösung:





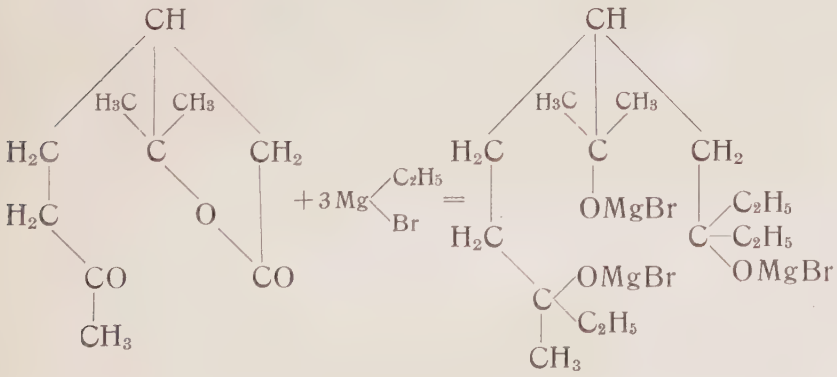
Houben [2]) hat dasselbe beim Cumarin ausgeführt. In der Kampherreihe hat A. Béhal [3]) das Lakton Campholenolid mit zwei Mol Methylmagnesiumjodid in Dimethylcampholandiol übergeführt:

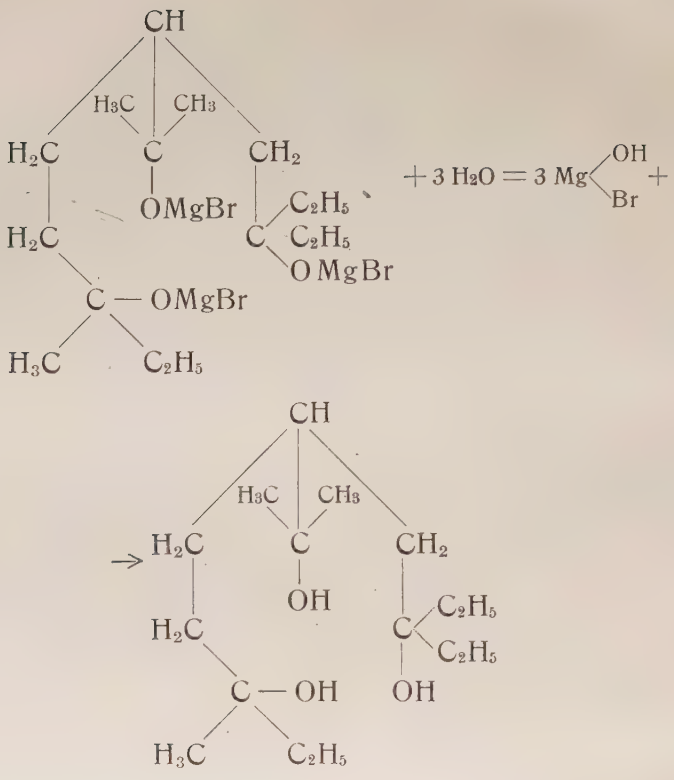
[1]) C. 1907 I 708. Compt. rendu **143**, 1221.
[2]) Ber. **37**, 489 (1904); C. 1906 I, 804.
[3]) C. 1904 I 1516; Bull. Soc. Chim. **31**, 461.



Bei meinem Ketolakton war zu erwarten, dass nicht nur der Laktonring in der oben angeführten Weise, sondern auch die Ketogruppe mit noch einem dritten Mol Magnesiumsalz reagieren würde, wobei dann schliesslich ein dreifacher tertiärer Alkohol entstehen sollte.

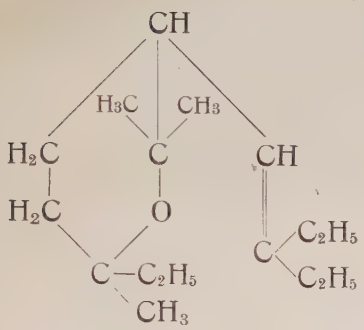
Tatsächlich verlief die Reaktion recht glatt. In verhältnismässig guter Ausbeute wurde der gewünschte dreifach tertiäre Alkohol erhalten:



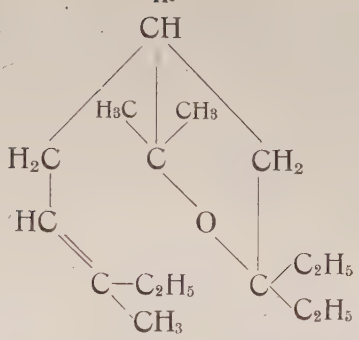


Interessanterweise entstand bei dieser Synthese noch ein zweiter Körper, der sich so gebildet hatte, dass zwei Mol Wasser aus dem dreifachen Alkohol abgespalten worden waren. Dieser Körper erwies sich durchaus identisch mit einem andern, der auf folgendem Wege erhalten worden war: es wurde durch Behandlung mit einer kalt gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig der dreifache Bromwasserstoffester des tertiären Alkohols dargestellt. Dieser verlor beim Kochen mit alkoholischem Kali drei Mol Bromwasserstoff und ging nun in den gleichen Körper über, der als Nebenprodukt bei der Synthese des dreifach tertiären Alkohols entstanden war. Wie im ersten Teil der Einleitung gezeigt wurde, sind für diesen Körper drei Formeln möglich:

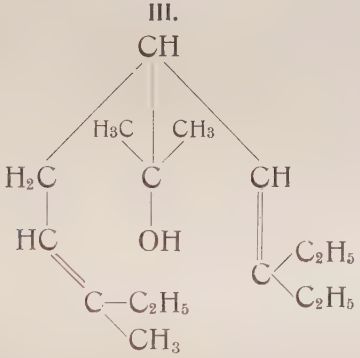
I.



II.



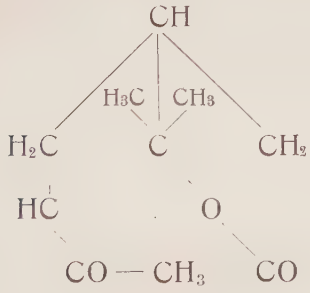
III.



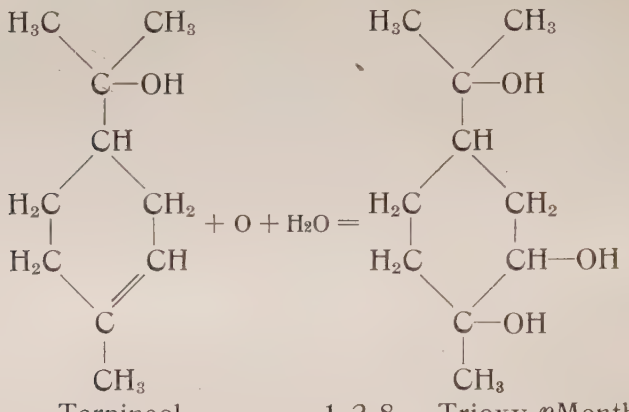
Leider verhinderte der Mangel an Material, der durch die Schwerzugänglichkeit des Ketolaktons bedingt war, eine genaue Feststellung dieses interessanten Körpers. Doch wird diese Untersuchung fortgeführt werden.

Experimenteller Teil.

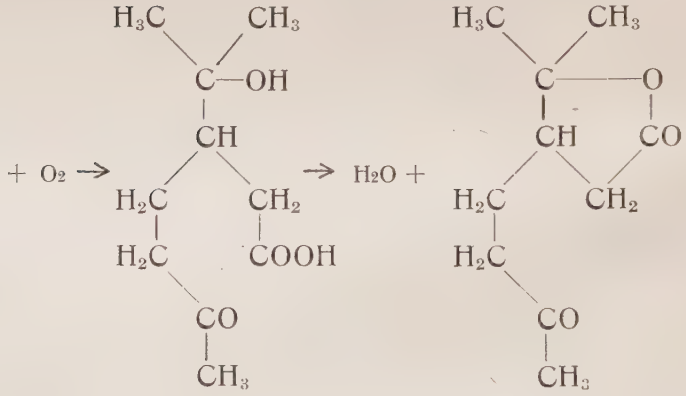
Darstellung des Methoäthylheptanonolids.



Diese Verbindung wurde von Wallach[1]) erhalten als Zwischenprodukt bei der Darstellung der Terpenylsäure aus Terpineol vermittelst Oxydation.



Terpineol — 1, 2, 8 — Trioxy-*p*Menthan



Methoäthylheptanonolid.

Ich habe nun die Darstellungsmethode des Methoäthylheptanonolids etwas verbessert, indem ich das Zwischenprodukt 1, 2, 8 Trioxy-p-Menthan nicht rein isolierte, sondern direkt weiter oxydierte.

---

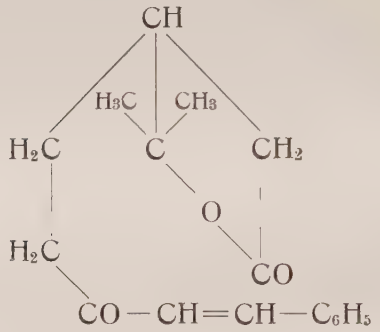
[1]) Ann. **276**, 150 (1893).

In einer Stöpselflasche werden 85 gr Terpineol vom Smp 35°, welches vorher durch Schmelzen auf dem Wasserbad verflüssigt worden ist, mit einer Lösung von 150 gr Kaliumpermanganat in 5½ Liter Wasser oxydiert. Dabei gibt man portionenweise das Terpineol zum Permanganat und schüttelt auf der Maschine jedesmal so lang, bis der Geruch des Terpineols fast verschwunden ist; dann erst gibt man die nächste Portion Terpineol dazu. Ist die Oxydation beendigt, so filtriert man vom ausgeschiedenen Braunstein ab und dampft das Filtrat unter Einleiten von Kohlendioxyd in einer Porzellanschale bis zur Sirupkonsistenz ein, wobei Kaliumcarbonat und Kaliumoxalat sich abscheiden. Da in dem abfiltrierten Braunstein noch viel von dem 1, 2, 8 Trioxy-p-Menthan enthalten ist, wird dieser mit etwa zwei Liter Wasser noch einmal aufgekocht, filtriert und das Filtrat mit dem ersten Filtrat vereinigt. Hierauf wird das 1, 2, 8 Trioxy-p-Menthan mit Alkohol extrahiert und die zurückbleibenden Kalisalze so lange mit Alkohol digeriert, bis dieser farblos ist. Dann wird der Alkohol auf dem Wasserbade vertrieben und das übrigbleibende braune sirupöse Produkt direkt nach W a l l a c h weiter oxydiert, indem man in einem Stutzen auf 10 gr 6,3 gr lauwarmes Wasser zugibt, worin sich der Sirup auflöst; nachher giesst man vorsichtig und unter fortwährendem Rühren mit einem Glasstab 7,2 gr Chromtrioxyd in 18,2 gr Schwefelsäure vom Spez. Gew. 1,25 gelöst, dazu. Es muss bei dieser zweiten Oxydation stark abgekühlt werden, da durch eine zu hohe Reaktionswärme viel verharzt. Nach beendigter Oxydation wird das entstandene Ketolakton mit Benzol in der Kälte extrahiert, dieses mit Magnesiumsulfat getrocknet und dann auf etwa die Hälfte abdestilliert, wobei das Lakton nach dem Erkalten in grossen weissen Kristallen auskristallisiert; auf diese Weise erhielt ich eine Ausbeute von 40% der Theorie, während diese nur 30% betrug, wenn das Zwischenprodukt durch Destillation gereinigt worden war. Das Lakton wird aus heissem

Wasser umkristallisiert. Es hat Smp 62—63°. Sein Oxim wurde von Tiemann und Semmler[1]) und das Semicarbazon von Wallach[2]) dargestellt.

Kondensation des Ketolaktons mit Aldehyden.

a) Mit Benzaldehyd.



Es werden 5 gr Ketolakton in Alkohol gelöst, dann gibt man so viel Wasser dazu, dass das Lakton noch gelöst bleibt. Dazu giesst man 2,9 gr Benzaldehyd in etwas Alkohol gelöst und dann noch ein paar Tropfen Natronlauge. Das Gemisch wird auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei von Zeit zu Zeit wieder etwas Natronlauge zugegeben werden muss, da sie nicht nur kondensierend wirkt, sondern auch eingreift, indem der Laktonring in der Kälte langsam zum Natriumsalz der Oxysäure aufgespalten wird. Wenn dann die Lösung alkalisch bleibt, so lässt man 1—2 Tage an der Kälte stehen und säuert dann mit verdünnter Salzsäure an; es fällt ein gelblichweisses Oel aus, das nach einigem Stehen fest wird. Man filtriert ab, erwärmt das Filtrat auf dem Wasserbad, um den grössten Teil des Alkohols zu verjagen. Es fällt dann gewöhnlich noch mehr von dem Kondensationsprodukt aus. Der ausgeschiedene gelblich-

[1]) Ber. **28**, 1778 (1895).
[2]) Ber. **28**, 1775 (1895).

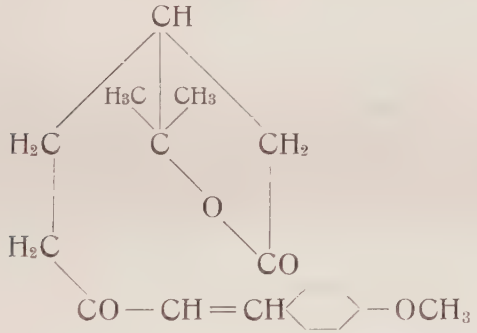
weisse Niederschlag wird fein pulverisiert und zuerst mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt, um eventuell gebildete Benzoësäure zu entfernen, und dann mit Aether behandelt, um vom überschüssigen Benzaldehyd zu trennen, der dem Kondensationsprodukt immer noch anhaftet.

Dieser Körper wird umkristallisiert aus Alkohol; dabei entstehen kleine weisse prismatische Nadeln vom Smp 108°. In Aether, Benzin ist der Körper unlöslich, dagegen löst er sich in der Kälte in Chloroform und in der Wärme in Benzol, Toluol, Alkohol und Wasser. Die Ausbeute betrug 54% der Theorie.

Analyse: 0,1646 gr Subst. gaben 0,4515 gr CO_2 u. 0,1122 gr H_2O.

$C_{17}H_{20}O_3$: Ber. C = 74,95% H = 7,41%
Gef. C = 74,81% H = 7,63%

b) Mit p-Anisaldehyd.



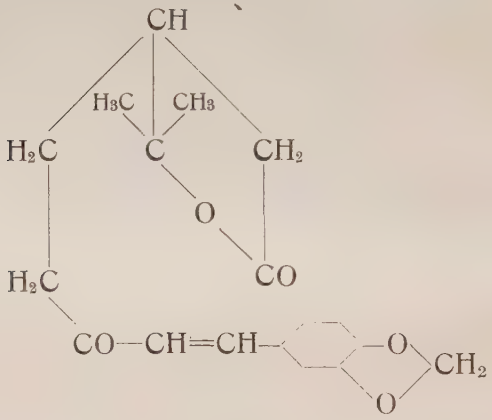
Nach genau derselben Methode wie bei der Darstellung des Benzalmethoäthylheptanonolids erhielt ich auch das Anisalderivat aus 5 gr Lakton und 3,7 gr p-Anisaldehyd in einer Ausbeute von 61% der Theorie. Zum Umkristallisieren benützte ich ebenfalls Alkohol.

Physikalische Eigenschaften: Smp 113°. Gelblichweisse Kristalle (Prismen), sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heissem Benzol, Toluol, Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzin.

Analyse: 0,1156 gr Subst. gaben 0,3022 gr CO_2 u. 0,0781 gr H_2O.

$C_{18}H_{22}O_4$ Ber. C = 71,48% H = 7,34%
Gef. C = 71,29% H = 7,56%

c) Mit Piperonal.



Dieses Produkt wurde ebenfalls ganz analog wie das Benzal und Anisalderivat erhalten, aus 5 gr Ketolakton und 4,1 gr Piperonal in einer Ausbeute von 58% der Theorie.

Physikalische Eigenschaften: Gelblichweisse Prismen vom Smp 144°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind gleich wie beim Anisalderivat. Zum Umkristallisieren benützte ich ebenfalls Alkohol.

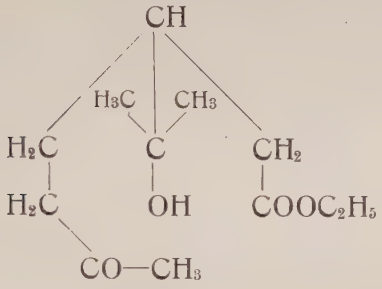
Analyse: 0,1252 gr Subst. gaben 0,3138 gr CO_2 u. 0,0739 gr H_2O.

$C_{18}H_{20}O_5$ Ber. C = 68,32% H = 6,38%
Gef. C = 68,36% H = 6,61%

Auch eine Kondensation des Ketolaktons mit Oxalsäurediäthylester nach Claisen[1]) wurde versucht mit 10 gr Lakton, 7,8 gr Oxalester und 1,5 gr gekörntem Natrium und zwei Tropfen absolutem Alkohol. Ein Resultat war nicht zu erhalten, da teils das Lakton wieder zurückgewonnen wurde, teils Verharzung eintrat.

[1]) Ber. 20, 2188 (1887).

Versuche zur Darstellung eines Esters der Oxy-Ketosäure



Dieser Oxyester wurde auf folgende Arten darzustellen versucht:

5 gr Lakton wurden nach A d. B a e y e r und V. V i l l i g e r [1]) mit 30 gr absolutem Alkohol und 50 gr Schwefelsäuremonohydrat 24 Stunden stehen gelassen, dann auf Eis gegossen und ausgeäthert. Dabei bekam ich alles Lakton wieder unverändert zurück.

Beim Erhitzen von 10 gr Lakton mit 30 gr Alkohol im Bombenrohr ohne Schwefelsäure blieb das Lakton ebenfalls unverändert.

Hierauf erwärmte ich 5 gr Lakton mit 25 gr Alkohol und 5 ccm Schwefelsäure von 10% 4 Stunden lang auf dem Wasserbad, wobei sich beim Abdestillieren des Alkohols und nachherigem Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser ein Oel abschied, aber so wenig, dass es nicht destilliert werden konnte. Auch Anwendung von 2 ccm konz. Schwefelsäure ergab dasselbe Resultat.

Es wurden nun verschiedene Versuche angestellt mit Lakton, Alkohol und Schwefelsäure im Bombenrohr; dabei wurde teils die Temperatur, teils die Menge Schwefelsäure oder die Zeit des Erhitzens verändert. Ich wandte immer 5 gr Lakton an, ferner Schwefelsäure von 30%, 27%, 20%, 10% und 5%. Die Temperatur betrug meist 140—160° und die Zeit durchschnittlich 4 Stunden.

---

[1]) Ber. **33**, 860 (1900).

Bei Anwendung der Schwefelsäure von 30%, und 27% reagierte diese unter Wasserabspaltung mit dem Alkohol, indem sich Aether bildete, der mit einem übel riechenden Produkt, vermutlich Aethylsulfid oder Mercaptan, verunreinigt war. Beim Oeffnen des Rohres entwich etwas Gas und zwar SO_2, H_2S und eventuell noch CO_2. Bei allen diesen Versuchen erhielt ich ein Oel, aber so wenig, dass es sich nicht lohnte, diese Versuche fortzusetzen.

Die besten Resultate, nämlich eine Ausbeute von 25% der Theorie ergab folgender Versuch: 5 gr Lakton wurden im Bombenrohr 3 Stunden lang mit 20 gr absolutem Alkohol und 5 Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure auf 120° erhitzt. Ich erhielt ein Oel, das einen esterartigen Geruch besitzt und einen Sdp_{12} von 126—130°. Zur Analyse wurde die Fraktion vom Sdp_{13} 128—129° verwendet.

1. Analyse: 0,1354 gr Subst. gaben 0,3643 gr CO_2 u. 0,1090 gr H_2O.

$$C = 73{,}38\% \quad H = 9{,}01\%.$$

2. Analyse: 0,1164 gr Subst. gaben 0,3124 gr CO_2 u. 0,0934 gr H_2O.

$$C = 73{,}20\% \quad H = 8{,}98\%.$$

3. Analyse: 0,1507 gr Subst. gaben 0.4066 gr. CO_2 u. 0,1242 gr H_2O.

$$C = 73{,}58\% \quad H = 9{,}22\%.$$

Die berechneten Zahlen des Oxyesters betragen: $C_{12}H_{22}O_4$: C = 62,56% H = 9,64%. Diese Analysen beweisen also, dass der gewünschte Oxyester nicht erhalten worden war. Infolge Mangels an Material konnte eine Aufklärung der Konstitution nicht ausgeführt werden. Auch die Berechnung der Brutoformel führte zu keinem Resultat; wahrscheinlich hängt dies davon ab, dass immer nur kleine Mengen rein destilliert werden konnten, so dass in der Analysensubstanz ein Gemisch vorlag.

Auch Anwendung von Phosphorsäure statt Schwefelsäure ergab keine bessern Resultate.

Da also der Ester nicht auf solche Weise dargestellt werden konnte, wollte ich sein Chlorderivat darstellen.

5 gr Lakton werden in absolutem Alkohol gelöst und während des Erhitzens am Rückflusskühler gut getrocknete Salzsäure eingeleitet bis zur Sättigung der alkoholischen Lösung. Nach dem Abdestillieren des Alkohols goss ich das entstandene Oel in Wasser und ätherte aus. Es entstand eine schwere halogenhaltige Flüssigkeit, die sich aber nicht destillieren liess ohne Salzsäureabspaltung. Darum versuchte ich das Oel direkt mit Zinkstaub und Eisessig zu reduzieren, aber auch dies schlug fehl. Ebenso konnte mit Thionylchlorid kein brauchbares Resultat erhalten werden, weil es viel zu heftig reagierte, wenn man es direkt auf das Lakton einwirken liess, während es, mit einer Benzollösung des Laktons zusammengebracht, sich mit diesem nicht umsetzte.

Versuche mit Ketolakton und Schwefelsäure allein.

Es wurden Versuche angestellt mit Portionen von 5 gr Lakton mit Schwefelsäure im Bombenrohr. Auch hier wurden Temperatur und Gehalt der Schwefelsäure variiert. Die besten Resultate ergaben 10%ige Schwefelsäure mit 5 gr Lakton während 4 Stunden auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Kohlendioxyd und das abgeschiedene Oel roch stark terpenartig. Bei der Vacuumdestillation nahm ich die Fraction Sdp_{12} 142—147° an. Die Ausbeute war äusserst schlecht.

Auch durch Erhitzen mit 27%iger Schwefelsäure am Rückflusskühler oder mit einem Gemisch von Schwefelsäure (27%) und Eisessig im Verhältnis 1 : 1 konnte nichts an der Ausbeute geändert werden. Ich versuchte jetzt während des Erhitzens von 10 gr Lakton mit 60%iger Schwefelsäure im Oelbad auf 100° durch

einen Wasserdampfstrom das entstehende Oel sofort von der verharzend wirkenden Schwefelsäure zu trennen. Dabei erhielt ich wieder nur Spuren eines terpenartig riechenden Oeles.

Derselbe Versuch mit konz. Phosphorsäure statt mit Schwefelsäure ergab dasselbe. Der Sdp des entstandenen Produktes liegt bei 145° bei 12 mm Druck.

1. Analyse: 0,1618 gr Subst. gaben 0,4797 gr CO_2 u. 0,1475 gr H_2O.

C = 80,86% H = 10,20%.

2. Analyse: 0,1223 gr Subst. gaben 0.3620 gr CO_2 u. 0,1142 gr H_2O.

C = 80,73% H = 10,45%.

Mit Hilfe der Bruttoformel konnte auch hier die Konstitution nicht festgestellt werden aus denselben Gründen wie beim Oxyester, weil der Körper in so geringen Mengen erhalten wurde, dass er trotz dreimaliger Destillation noch nicht analysenrein war.

Reduktion des Laktons.

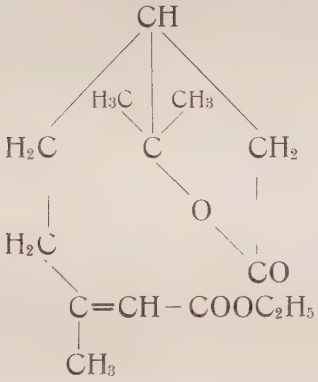
Die Reduktion des Ketolaktons wurde auf alle möglichen Arten versucht, aber keine einzige Methode hatte Erfolg. Entweder erhielt ich alles Lakton wieder unverändert zurück oder es bildeten sich Schmieren und Harze, mit denen nichts anzufangen war oder die sich bei der Destillation im Vacuum zersetzten. Ob der Laktonring wohl daran Schuld ist, dass auch die Ketogruppe durch keinerlei Reduktionsmittel in den sekundären Alkohol übergeführt werden kann?

Zuerst versuchte ich die Methode mit Jodwasserstoffsäure (Spez. Gew. 1,702) und rotem Phosphor, wie sie Rupe und Steinbach[1]) zur Reduktion der Säure CH_3-C_6H_4-CO-CH_2-CH_2-COOH anwendeten.

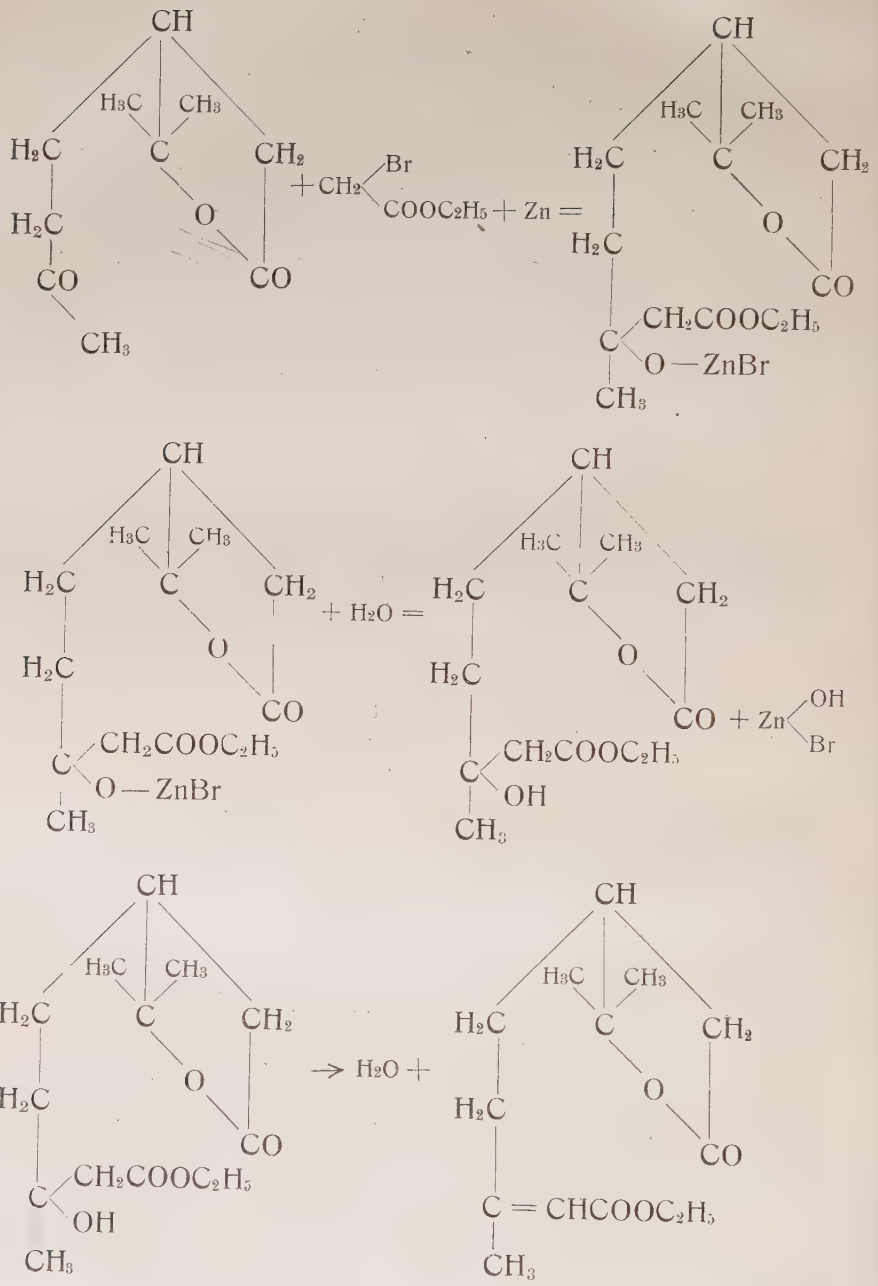
[1]) Ber. 44, 585 (1911).

Dann wandte ich 2½%iges Natriumamalgam an, wobei ich zuerst in stark alkalischer und dann in schwach alkalischer Lösung, durch fortwährendes Abstumpfen der entstehenden Lauge mit Essigsäure, arbeitete. Auch mit wässrigem Aether und Natrium hatte ich keine Erfolge. Aus diesem Grunde habe ich es aufgegeben die Ketogruppe zum sekundären Alkohol zu reduzieren, obgleich das sonst eine einfache Aufgabe ist.

Reaktion mit Zink und Bromessigester: Ester der ungesättigten Säure.



5 gr Ketolakton, die in wasserfreiem Benzol gelöst sind, werden mit 4,8 gr Bromessigester und 1,7 gr Zinkspähnen, die vorher 1½ Stunden mit wässerigem Bromwasserstoff angeätzt wurden, auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine Reaktion einsetzt. Man unterlässt dann das Erwärmen, bis das Gemisch nicht mehr von selber reagiert und erhitzt noch 1—2 Stunden auf dem Wasserbad, bis das meiste Zink verschwunden ist. Hierauf zersetzt man das entstandene Additionsprodukt mit Eis und verdünnter Schwefelsäure, äthert aus, trocknet die Aetherlösung mit Magnesiumsulfat und destilliert im Vacuum.


CH
H3C
CH3
H2C
C
CH2
H2C
O
CO
CO
CH3
+ CH2
Br
COOC2H5
+ Zn =
CH2COOC2H5
O — ZnBr
+ H2O =
+ Zn
OH
Br
→ H2O +
C = CHCOOC2H5

Der Ester der Oxysäure kann nicht erhalten werden, da er beim Zersetzen des Additionsproduktes sofort unter Wasserabspaltung in die ungesättigte Verbindung übergeht. Dieser Ester ist ein geruchloses, schwach gelb gefärbtes Oel, das sich in allen organischen Lösungsmitteln löst und Sdp_{12} 202—203° hat.

Analyse: 0,1592 gr Subst. gaben 0,3859 gr CO_2 u. 0,1216 gr H_2O.

$C_{14}H_{22}O_4$ Ber. C = 66,25% H = 8,73%.
Gef. C = 66,11% H = 8,55%.

Die Darstellung dieses Esters gelang nur 1—2 mal spontan mit angeätztem Zink, trotzdem die Methode auf alle mögliche Weise variiert wurde.

Die Zinkspähne wurden einmal nicht angeätzt, oder erst, nachdem sie schon mit dem Lakton und Bromessigester in Berührung waren. Ferner wurde ohne Lösungsmittel gearbeitet, oder nur mit sehr wenig Benzol. Auch nach Fiedler[1]), der als Lösung $^2/_3$ Benzol und $^1/_3$ Toluol verwendet, hatte ich keinen Erfolg.

Benützte ich statt des Zinks Magnesiumspähne, die das eine Mal angeätzt waren, das andere Mal nicht, oder mit Zinkspähnen und Zinkstaub oder Zinkkupferpaar erhielt ich beinahe theoretisch das Lakton zurück. Ebenso bei Anwendung von Jodessigester, dessen Darstellungsmethode ich wenigstens verbessern konnte.

Darstellung von Jodessigester.

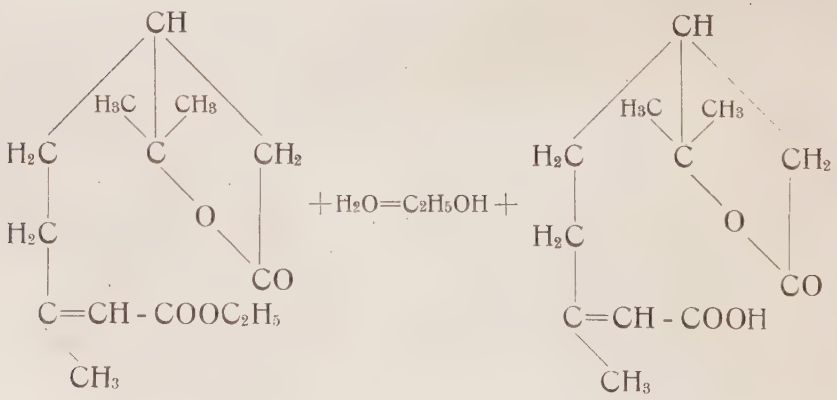
In der Literatur fand ich eine einzige Methode von Aronstein und Kramps[1]), die ich etwas verbesserte. 50 gr Bromessigester werden mit 50 gr gepulvertem Kaliumjodid 2 Stunden lang am Rückflusskühler im Dunkeln gekocht in alkoholischer Lösung. Dann wird der

[1]) Fiedler, Diss. Basel (1912).
[2]) Ber. 14, 604 (1881).

Alkohol auf dem Wasserbade (auch im Dunkeln) abgedampft, der Ester mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Natriumbisulfit und nachher mit Kaliumbicarbonat, wird mit Magnesiumsulfat getrocknet. In der Literatur wird ein Sdp von 178—181 ° angegeben; aber der Ester lässt sich bei gewöhnlichem Druck gar nicht destillieren, da Essigsäure abgespalten wird und das Destillat dann ein Gemisch von Essigsäure, Jodessigester und Jod ist. Bei der Destillation unter vermindertem Druck erhielt ich eine farblose Flüssigkeit von Sdp_{12} 70—71 °, die sich am Licht sofort rötlich färbt.

Verseifung des Esters aus Bromessigester und Ketolakton.

In einem Rundkolben wird der Ester mit konzentrierter Natronlauge am Rückflusskühler gekocht. Nach einer halben Stunde ist alles Oel aufgelöst und der Ester verseift; dann wird abgekühlt und mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert. Man macht hierauf wieder alkalisch mit Sodalösung, wobei die harzigen Produkte, die sich nebenbei gebildet haben, nicht mehr in Lösung gehen, so dass man sie durch Ausäthern entfernen kann. Dann wird zum zweiten mal mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert.



Die entstandene Säure ist auf keine Weise kristallinisch zu erhalten. Es ist ein dickes Oel, das beim Destillieren Kohlendioxyd abspaltet. Es wurden einige Salze dargestellt, die zum Teil ausfielen beim Erwärmen der Natriumsalzlösung der Säure mit Lösungen der betreffenden Metallsalze, z. B. erhielt ich auf diese Weise das Calcium, Baryum, Magnesium und Kupfersalz, aber alles in so schlechter Ausbeute, dass eine Analyse weder von der Säure noch von den Salzen gemacht werden konnte. Das Kupfersalz ist in heissem Alkohol löslich.

Die ganze Menge dieser ungesättigten Säure wurde dann im Vacuum destilliert bei 12 mm Druck. Bei 50° begann die Flüssigkeit zu stossen und Kohlendioxyd abzuspalten, eventuell auch noch Wasser. Die Hauptmenge ging über bei 134—140°. Das Destillat löste sich in Alkali nicht mehr und roch stark terpenartig. Also war damit bewiesen, dass auch der Laktonring zerstört worden ist. Durch Wasserdampfdestillation wurde der Körper von mitgerissenen Harzen befreit und nochmals destilliert. Ich erhielt ein fast farbloses, dünnflüssiges Oel vom Sdp_{11} 137°.

1. Analyse: 0,2167 gr Subst. gaben 0,5569 gr CO_2 u. 0,1917 gr H_2O.

C = 70,09% H = 9,90%.

2. Analyse: 0,2514 gr Subst. gaben 0,6469 gr CO_2 u. 0,2206 gr H_2O.

C = 70,18% H = 9,82%.

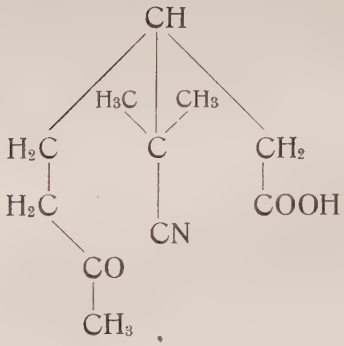
3. Analyse: 0,2020 gr Subst. gaben 0,5181 gr CO_2 u. 0,1722 gr H_2O.

C = 69,95% H = 9,54%.

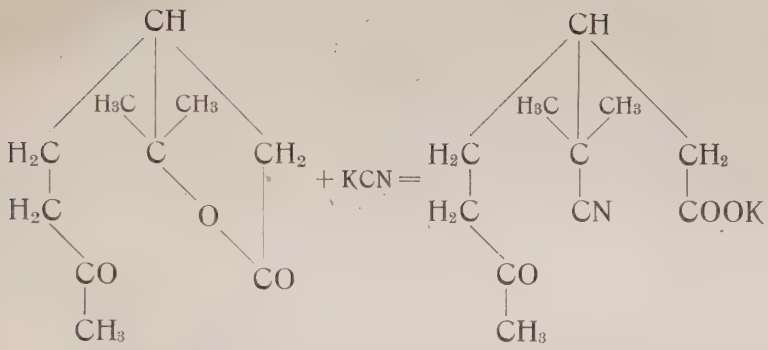
Auf Grund dieser Analysen konnte aber die Konstitution nicht aufgeklärt werden, da der Körper nur

in geringer Menge vorlag und infolge dessen von der absolut nötigen mehrfachen fraktionierten Destillation abgesehen werden musste.

Nitrilcarbonsäure.



Es wurden 20 gr Lakton mit 12 gr Kaliumcyanid in 60%igem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler während 4½ Stunden gekocht. Dann säuert man mit verdünnter Salzsäure an und äthert die kaltgewordene saure Lösung aus. Hierauf wird der Aether sofort abdestilliert und das zurückbleibende Oel mit einer kalt gesättigten Kaliumbicarbonatlösung behandelt, um das entstandene Produkt vom unveränderten Ketolakton zu trennen. Dann äthert man noch einmal aus, wobei das Ketolakton, welches mit kalter Bicarbonatlösung nicht reagiert, in den Aether geht. Dann wird die Bicarbonatlösung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Es fällt ein Oel aus, das bald zu weissen Blättchen auskristallisiert. Um es zu reinigen löst man noch einmal in Bicarbonatlösung, kocht diese mit Tierkohle und fällt wieder mit konz. Salzsäure. Durch etwa dreimaliges Wiederholen dieser Reinigungsmethode erhält man das Produkt ganz weiss und analysenrein. Das Kaliumcyanid reagiert folgendermassen:



Es entsteht also eine Nitrilcarbonsäure, von der eine Stickstoffbestimmung gemacht wurde.

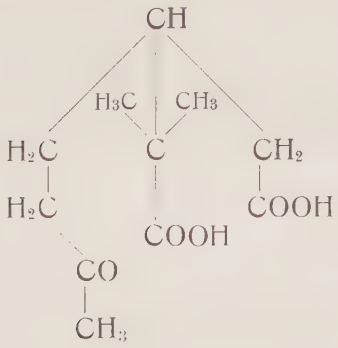
Analyse: 0,2454 gr Subst. gaben 14,1 ccm N bei 746 mm u. 19°.

$C_{11}H_{17}O_3N$ Ber. N = 6,64%.
Gef. N = 6,45%.

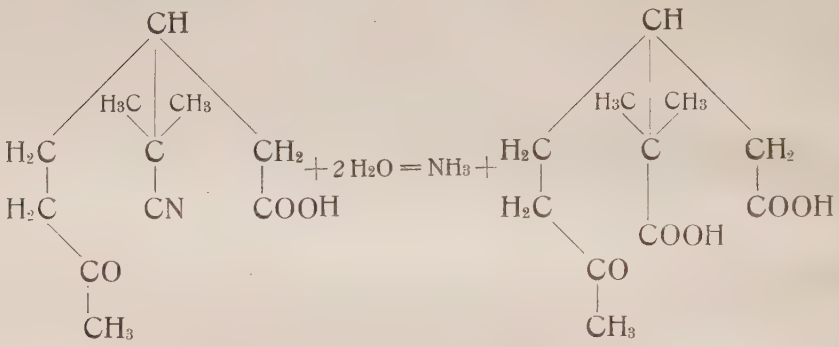
Titration:
0,3018 gr Subst. verbrauchten 14,18 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH
berechnet 14,29 „ „ „

Die Nitrilcarbonsäure hat Smp 120° und lässt sich umkristallisieren aus Petroläther und Benzol im Verhältnis 6 : 1. Löslich ist die Säure in Benzol, Aether, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser.

Verseifung der Nitrilsäure.
Dicarbonsäure.



Die Nitrilsäure kann nur mit verdünnter Natronlauge verseift werden durch Kochen während 5 Stunden am Rückflusskühler. Bei Anwendung von Mineralsäuren zur Verseifung wird das ganze Molekül zerstört. Es entsteht bei dieser Verseifung eine Dicarbonsäure vom Smp 95°.



Analyse: 0,1633 gr Subst. gaben 0,3420 gr CO_2 u. 0,1137 gr H_2O

$C_{11}H_{18}O_5$ Ber. C = 57,36% H = 7,88%
Gef. C = 57,12% H = 7.79%.

Titration:
0,0927 gr Subst. verbrauchten 7,92 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH
berechnet 8,05 „ „ „

Diese Dicarbonsäure kann als substituierte Glutarsäure aufgefasst werden. Sie ist löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther und Chloroform. Zum Umkristallisieren benützt man Benzol oder Alkohol. Die Ausbeuten, sowohl bei der Darstellung der Nitrilsäure, als auch bei der Verseifung sind sehr schlecht, denn beim ersten Prozess gewinnt man immer viel Ketolakton zurück, das mit dem Kaliumcyanid nicht reagiert hat, und bei der Verseifung entsteht viel Harz.

Versuch, den Laktonring mit Bromwasserstoff aufzusprengen.

Nach Fittig[1]) wurden 3 gr Ketolakton mit (bei 0°) gesättigter wässriger Bromwasserstofflösung in einer verschlossenen Stöpselflasche 1½ Stunden auf der Maschine geschüttelt. Dann goss man auf Eis und ätherte aus. Der Versuch versagte vollständig, indem ich alles Lakton wieder zurückgewinnen konnte.

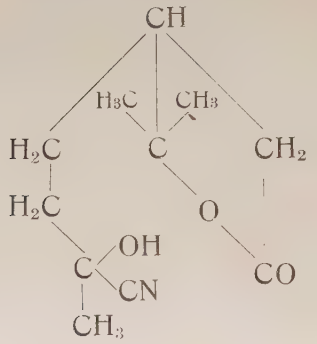
Beim Erhitzen von Ketolakton mit gesättigtem wässerigem Bromwasserstoff im Druckrohr während drei Stunden auf dem Wasserbad fand allerdings eine Reaktion statt; es entwich auch etwas Gas beim Oeffnen des Rohres, aber ich erhielt nur eine gummiartige Masse. Alles Regulieren von Heiztemperatur und Zeit des Erhitzens ergab stets nur Harze, welche bromhaltig waren. Darum versuchte ich ein möglicherweise entstandenes Bromid direkt zu reduzieren mit Zinkstaub und Eisessig. Aber auch hiemit war kein einheitliches Produkt zu gewinnen, einzig etwas Lakton, das nicht reagiert hatte, kristallisierte nach einigen Tagen aus der Schmiere aus.

Methylierung des Ketolaktons.

Auch dies war ein erfolgloser Versuch, indem ich hoffte auf diese Weise den Laktonring zu verestern mit Hilfe von Dimethylsulfat. Es wurden 7 gr Ketolakton in viel Natronlauge gelöst und dann liess man langsam 10 gr Dimethylsulfat zufliessen, wobei immer geprüft werden musste, ob die Lösung noch alkalisch war; wenn nicht, so gab man wieder genügend Natronlauge dazu. Es fand eine heftige Reaktion statt, die aber nicht darauf beruhte, dass das Lakton verestert wurde, sondern auf der Verseifung des Dimethylsulfats. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ausäthern gewann ich einfach das Ketolakton zurück.

[1]) Ber. 17, 202 (1884).

Anlagerung von Blausäure an das Ketolakton, Bildung eines Cyanhydrins.



Es musste zuerst wasserfreie Blausäure dargestellt werden und zwar benützte ich die Apparatur von K. Liechtenhahn [1]), an der noch einige Verbesserungen angebracht wurden. Als Ausgangsmaterialien verwendete ich 630 gr Oxalsäure und 325 gr Kaliumcyanid, wobei man in der Kälte das Kaliumcyanid, in ungefähr 1½ Liter Wasser gelöst, tropfenweise zugibt. Es beginnt sofort eine stürmische Reaktion, nach einigen Minuten beginnt die Blausäure im Kondensationsgefäss tropfenweise sich abzuscheiden. Wenn die Reaktion im Rundkolben im Abnehmen begriffen ist, so erwärmt man noch 1—2 Stunden gelinde. Auf diese Weise erhielt ich aus der angegebenen Menge Kaliumcyanid 120 gr wasserfreie Blausäure, also eine Ausbeute von 87% der Theorie.

Der Cyanwasserstoff lässt sich nicht ohne weiteres an die Ketogruppe des Ketolaktons anlagern. Einfaches Stehenlassen in der Kälte genügt nicht; auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr erhält man nur wenig von dem gewünschten Cyanhydrin. Um die Blausäureverbindung in guter Ausbeute zu erhalten wird folgendermassen gearbeitet:

In einem Rundkolben werden 10 gr Ketolakton in 30 ccm Blausäure aufgelöst, wobei sich eine starke Ab-

[1]) Liechtenhahn, Diss. Basel (1907).

kühlung bemerkbar macht. Man gibt dann eine Spatelspitze voll fein gepulvertes Kaliumcyanid dazu und setzt einen Rückflusskühler auf den Kolben. Nach etwa einer halben Minute beginnt eine starke Reaktion, so dass die Blausäure ins Sieden gerät. Nach beendigter Reaktion lässt man so lange im Dunkeln stehen, bis die Flüssigkeit anfängt gelb zu werden (durchschnittlich 10 Minuten). Dann giesst man die ganze Menge auf Eis. Es scheidet sich ein Oel aus, das nach einigem Stehen kristallinisch wird. Man filtriert ab und trocknet das Cyanhydrin, dann wird es in einem Kolben mit Benzol digeriert, worin sich alles unveränderte Ketolakton auflöst, während das Cyanhydrin in Benzol unlöslich ist. Die Ausbeute ist sehr gut, sie beträgt 95% der Theorie.

Physikalische Eigenschaften: Das Cyanhydrin kristallisiert in weissen Blättern, die zu rosettenartigen Kristalldrusen vereinigt sind. Es ist unlöslich in Benzol, Aether, Benzin, und löslich in Alkohol sehr leicht, schwer in heissem Wasser und Chloroform. Zum Umkristallisieren benützt man ein Gemisch von Chloroform und etwas Petroläther. Das reine Cyanhydrin hat den Smp 98—99°.

Analyse: 0,1803 gr Subst. gaben 10,7 ccm N bei 740 mm u. 20°.

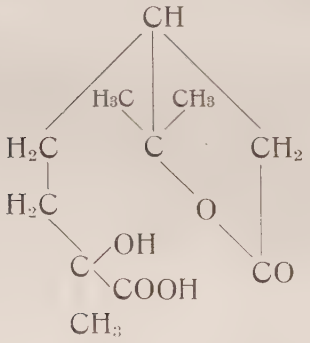
$C_{11}H_{17}O_3N$ Ber. N = 6,64%.
Gef. N = 6,57%.

Das Cyanhydrin ist nicht allzu beständig; wenige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt, spaltet es quantitativ Blausäure ab und geht wieder ins Ketolakton zurück, welches durch seinen Schmelzpunkt von 63° identifiziert wird. Für den Beweis der Richtigkeit der Konstitution dient auch der Umstand, dass Erhitzen des Cyanhydrins mit Sodalösung oder verdünnter Natronlauge nicht verseifend wirkt, indem die CN-Gruppe in COOH übergeht, wie zu erwarten wäre, sondern es wird Blausäure abgespalten und es entsteht das Alkalisalz der Oxysäure des Laktons.

Das Cyanhydrin ist also eine der Nitrilcarbonsäure isomere Verbindung, welche ich aus Lakton und Kaliumcyanid erhielt.

Es wurde auch eine Acetylierung der Hydroxylgruppe des Cyanhydrins versucht durch Kochen von 2 gr Nitril mit Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat während einer Stunde, aber es wurde Blausäure abgespalten, die aus dem Kühler entwich und nach dem Ausäthern der mit Natriumhydroxyd neutralisierten Lösung erhielt ich nur Ketolakton.

Verseifung des Cyanhydrins zur Oxysäure.



Das Cyanhydrin wird in einem Rundkolben mit aufgeschliffenem Kühlrohr mit einem Gemisch von 150 ccm reiner Salzsäure und 20 ccm Wasser 4 Stunden lang auf dem Wasserbad gekocht. Nachher goss man den Inhalt des Kolbens in viel Wasser und filtrierte von dem ausgeschiedenen Harz, das sich immer bildet, ab, sättigt die wässrige Lösung der entstandenen Oxysäure mit Ammoniumsulfat und behandelt die ganze Lösung mit Aether in einem Extraktionsapparat so lange, bis sich nichts mehr extrahieren lässt. Der Extraktionsapparat gestattete in der Stunde einen halben Liter Aether durch die wässerige Lösung der Oxysäure zu treiben. Die Ausbeute an Oxysäure beträgt 57% der Theorie.

Analyse: 0,1025 gr Subst. gaben 0,2157 gr CO_2 u. 0,0729 gr H_2O

$C_{11}H_{18}O_5$ Ber. C = 57,36% H = 7,88%
Gef. C = 57,39% H = 7,96%.

Titration: in der Kälte:
0,2191 gr Subst. verbrauchten 9,38 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH
berechnet 9,52 „ „ „
in der Wärme, wobei der Laktonring aufgespalten wird:
0,2374 gr Subst. verbrauchten 19,39 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH
berechnet 19,13 „ „ „

Physikalische Eigenschaften der Oxysäure: Weisse Kristalle vom Smp 101°. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Aether und unlöslich in Ligroïn, Petroläther und Benzol. Zum Umkristallisieren benützt man Aether.

Darstellung von Salzen: Zur weiteren Identifizierung wurde eine Natriumsalzlösung der Oxysäure hergestellt und dann mit den Lösungen der Metallchloride versetzt. Baryum, Strontium und Calcium gaben Niederschläge der betreffenden Salze der Oxysäure, aber erst beim Erwärmen. Das Magnesiumsalz entstand erst nach 24stündigem Stehen; dagegen fiel das Cadmiumsalz momentan als weisser Niederschlag aus. Es wurde davon eine Cadmiumbestimmung ausgeführt. 2 gr Oxysäure wurden mit Natriumcarbonat und mit Hilfe von Phenolphtaleïn genau neutralisiert und mit einer Lösung von Cadmiumsulfat gefällt. Es entstanden weisse Nadeln. Das Salz ist kristallwasserfrei, da das Gewicht von 0,5594 gr Cadmiumsalz im Dampftrockenschrank beinahe unverändert blieb.

Analyse: 0,2698 gr Substanz wurden in einem Tiegel vorsichtig geglüht und schliesslich als Cadmiumoxyd gewogen. 0,2698 gr Subst. gaben 0,0614 gr CdO.

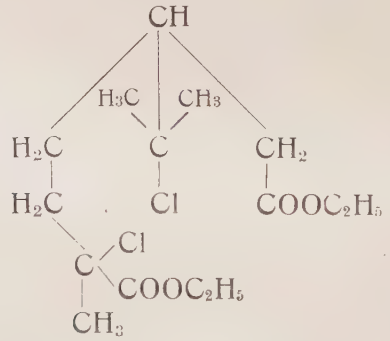
$C_{22}H_{34}O_{10}Cd$ Ber. Cd = 19,70%
Gef. Cd = 19,92%.

Versuche, die von der Oxysäure ausgehend zu ringförmigen Körpern führen sollten.

Zu diesem Zwecke wurden 5 gr Oxysäure mit einer kalt gesättigten wässrigen Bromwasserstofflösung drei Stunden lang im Rohr auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entwich Kohlendioxyd, und ich erhielt nach dem Ausäthern ein schmieriges, bromhaltiges und terpenartig riechendes Produkt, das nicht kristallinisch wurde und sich nicht destillieren liess, so dass dieser Versuch aufgegeben wurde.

Ebenso war auch das Resultat beim Erhitzen der Oxysäure mit 10%iger oder 20%iger Schwefelsäure im Rohr während drei Stunden auf 150°. Beide Male entstand ein terpenartig riechendes Oel, aber in so geringer Ausbeute, dass die Versuche nicht wiederholt wurden, denn ich erhielt fast immer wieder den grössten Teil der Oxysäure zurück. Das entstandene Oel zeigte einen Sdp_{15} 131—135°. Es enthält vielleicht einen Ring und löst sich nicht mehr in Alkalien, auch in der Wärme nicht. Daraus kann man schliessen, dass sowohl die freie Carboxylgruppe, als auch der Laktonring unter Kohlendioxydabspaltung zerstört wurden.

Nun versuchte ich noch einen Dichlordicarbonsäureester darzustellen von folgender Formel:



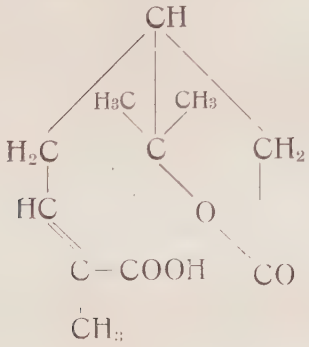
Dazu wurden 5 gr Oxysäure mit 6 gr Phosphorpentachlorid (3 Mol) verrieben. Es entstand eine starke Salzsäureentwicklung und das ganze Reaktionsprodukt wurde

flüssig. Zum Schluss der Reaktion wurde noch etwa eine Viertelstunde erwärmt, dann abgekühlt und absoluter Alkohol dazugegeben. Es fand wieder eine stürmische Reaktion statt und beim Verdünnen mit Wasser fiel ein schweres Oel aus. Dieses wurde ausgeäthert und das zurückbleibende Produkt nach dem Abdunsten des Aethers 24 Stunden mit Sodalösung stehen gelassen und wieder ausgeäthert. Es lieferte nun die Sodalösung eine chlorhaltige Säure, wahrscheinlich einfach das Verseifungsprodukt des Dichlordicarbonsäureesters, und in der ätherischen Lösung befand sich der gechlorte Ester, welcher mit Alkohol und Kaliumacetat erhitzt wurde; dabei sollte Salzsäure abgespalten werden, da eine vollkommene Reinigung dieses Esters durch Destillation sich als aussichtslos erwies. Nach 2 Stunden wurde der Alkohol zum grössten Teil abgedampft und der Rückstand mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum destilliert. Dabei erhielt ich zwei verschiedene Fraktionen bei einem Druck von 12 mm:

I 95—96° II 162—170°

und beide Produkte waren chlorhaltig, so dass auch hier der Zweck der Versuche nicht erreicht werden konnte. Bei der Destillation des Teiles, der in Soda sich gelöst hatte, wurde bei der Vacuumdestillation das ganze Molekül zertrümmert.

Destillation der Oxysäure unter vermindertem Druck, ungesättigte Säure:



Da die Möglichkeit einer Ringbildung bei der Oxysäure sehr gross ist, so wurde versucht, durch die Vacuumdestillation zu einem Ring zu gelangen. Ich erhielt dabei ein Oel, das bei 11 mm Druck bei 215—220° unter starkem Stossen und einer Entwicklung von weissen Dämpfen überging. Das Destillat löst sich in Wasser schwer, in Sodalösung unter Kohlendioxydentwicklung und in Aether leicht. Es ist also eine Säure entstanden. Um es von Verunreinigungen zu trennen wird das ganze Destillat in Sodalösung gelöst, diese ausgeäthert und nachher die Säure mit konz. Salzsäure gefällt, wobei sie als Oel auf den Boden des Gefässes sinkt. Nach und nach erstarrt das Oel und wird dann auf Ton gestrichen, bis es ganz fest geworden ist. Durch Umkristallisieren aus Wasser erhält man kleine weisse Nadeln vom Smp 127°, die leicht löslich sind in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser und Chloroform und unlöslich in Benzol, Toluol und Petroläther. Dass es eine ungesättigte Säure ist, wurde ausser durch die Analyse und die beiden Titrationen (in der Kälte und in der Wärme) durch die Entfärbung von Kaliumpermanganat bewiesen.

Analyse: 0.1089 gr Subst. gaben 0,2482 gr CO_2 u. 0,0760 gr H_2O

$C_{11}H_{16}O_4$ Ber. C = 62,23% H = 7,60%
Gef. C = 62,16% H = 7,81%.

Titration in der Kälte, wo nur eine Carboxylgruppe reagiert.

0,1097 gr Subst. verbrauchten 5,29 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH
berechnet 5,17 „ „ „

in der Wärme, wo auch der Laktonring zum Natriumsalz der Oxysäure aufgesprengt wird.

0,1163 gr Subst. verbrauchten 9,86 ccm $^1/_{10}$ n. NaOH
berechnet 10,10 „ „ „

Auch mit wasserabspaltenden Mitteln erhielt ich dieselbe ungesättigte Säure, nur in viel geringerer Ausbeute,

da eine Menge harziger und terpenartig riechender Nebenprodukte sich bildet. So wurde z. B. die Oxysäure mit Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht.

Ebenso erhielt ich den Körper durch Erhitzen von Oxysäure mit gepulvertem Zinkchlorid im Paraffinbad, wobei bei 170° die ganze Reaktionsmasse anfing zu schäumen und dabei Wasser abzuspalten.

Von dieser ungesättigten Säure wurden verschiedene Salze dargestellt, indem zuerst mit halbnormaler Natronlauge und Phenolphtaleïn ein neutrales Natronsalz dargestellt wurde, welches dann mit den Metallsalzlösungen zusammen gebracht wurde.

Das Cadmiumsalz enstand mit Cadmiumsulfat in der Kälte als Trübung, erst beim Erwärmen fiel ein reichlicher Niederschlag aus.

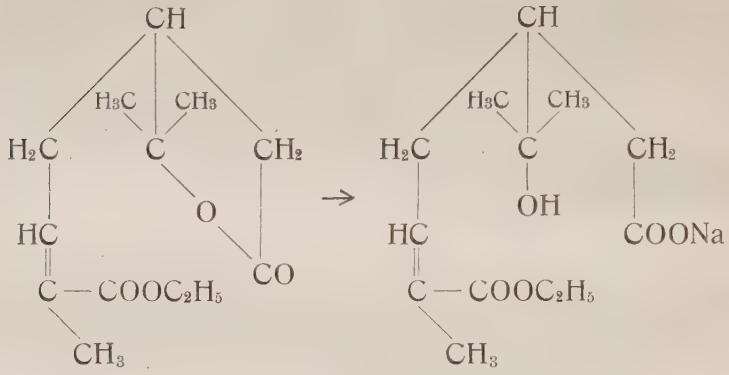
Das Kupfersalz mit Cuprichlorid erhielt ich schon in der Kälte. Ebenso das Bleisalz mit Bleinitrat, welches aber in der Wärme etwas löslich ist. Mit Chlorbaryum entstand erst nach einigem Stehen ein geringer Niederschlag.

Mit Magnesium-, Strontium- und Calciumchlorid konnten keine Fällungen erhalten werden. Alle so dargestellten Salze sind amorph.

Veresterung der Oxysäure.

2 gr Oxysäure wurden mit 20 gr Alkohol und 4 gr roher Schwefelsäure 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, um den Ester der Oxysäure zu erhalten, wobei die Möglichkeit vorhanden war, dass der Laktonring aufgesprengt werde und ein Dicarbonsäureester entstand. Nach beendigter Veresterung wurde der Alkohol zur Hälfte abdestilliert, die übrig bleibende Lösung verdünnt mit Wasser, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Ich erhielt ein sehr zähflüssiges Oel, das bei 12 mm bei 203°—204° destillierte. Aber während der Destillation

wurde Wasser abgespalten und es entstand vermutlich der Ester der ungesättigten Säure. Der Laktonring war intakt geblieben, denn der Ester war in heissem Wasser löslich und mit verdünnter Natronlauge konnte in der Kälte nach einigem Stehen das Natriumsalz einer Oxyestersäure erhalten werden.

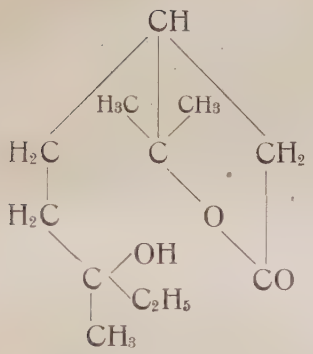


Leider war die Ausbeute an Ester so schlecht, dass eine Analyse nicht ausgeführt werden konnte, denn einen Teil der Oxysäure erhielt ich zurück beim Eindampfen der wässerigen Lösung, nachdem der Ester mit Aether entfernt worden war. Ferner entstand auch bei der Vacuumdestillation viel Harz, das im Destillierkolben zurückblieb.

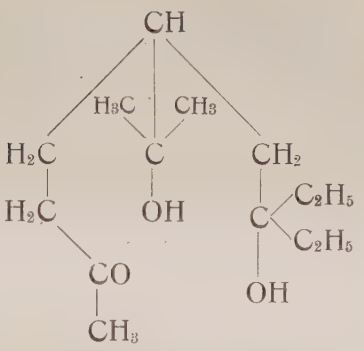
Synthese eines tritertiären Alkohols.

Die nachfolgend beschriebene Kondensation wurde mit Aethylmagnesiumbromid ausgeführt. Es war die Möglichkeit vorhanden, dass ein bis drei Mol Aethylmagnesiumbromid auf das Ketolakton einwirken konnten, je nachdem nur die Ketogruppe oder nur die Laktongruppe oder beide mit einander reagierten. Nach dem Verseifen des Additionsproduktes können also drei verschiedene tertiäre Alkohole entstehen (vergleiche die Einleitung):

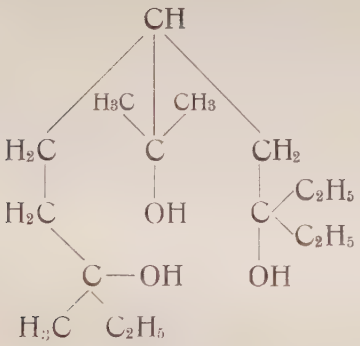
I.



II.



III.



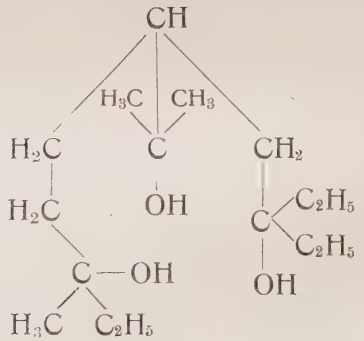
Zuerst wurde mit 12 gr Magnesiumspähnen, 54 gr Aethylbromid und 180 gr absolutem Aether das Aethylmagnesiumbromid dargestellt; dann gab man eine Lösung von 30 gr Ketolakton in absolutem Aether und wenig absolutem Benzol gelöst tropfenweise dazu. Es erfolgte eine stürmische Reaktion und das Additionsprodukt schied sich fest aus. Man zersetzte es mit Eis und festem Ammonchlorid, wobei sich der gewünschte tertiäre Alkohol kristallinisch ausschied. Hierauf wurde abfiltriert und das auf dem Filter bleibende Produkt mit verdünnter Salzsäure digeriert, um das basische Magnesiumbromid von der organischen Verbindung zu trennen. Das entstandene Produkt wird aus Alkohol umkristallisiert und zeigt den Schmelzpunkt 135°. Es bildet viereckige, weisse Blätt-

chen, die sich in Chloroform und heissem Alkohol leicht lösen, schwer in Aether und unlöslich in Benzol, Toluol, Benzin und Wasser sind. Die Ausbeute betrug 62% der Theorie. Die Aether-Benzollösung, aus welcher beim Zersetzen des Magnesiumadditionsproduktes der gewünschte Körper ausfiel, wurde im Scheidetrichter von dem wässrigen Filtrat abgehoben. Nach dem Verdunsten des Aethers und Abdampfen des Benzols blieb ein Oel zurück, aus welchem sich nach einigem Stehen noch etwas feste Substanz (tritertiärer Alkohol) abschied; aber das meiste blieb flüssig und wurde später untersucht.

Analyse des tritertiären Alkohols: 0,1064 gr Subst. gaben 0,2736 gr CO_2 u. 0,1201 gr H_2O.

$C_{16}H_{34}O_3$ Ber. C = 70,00% H = 12,49%.
Gef. C = 70,13% H = 12,63%.

Die Analyse stimmt also auf einen Körper, der mit 3 Mol Aethylmagnesiumbromid entstanden ist (vergleiche Einleitung).

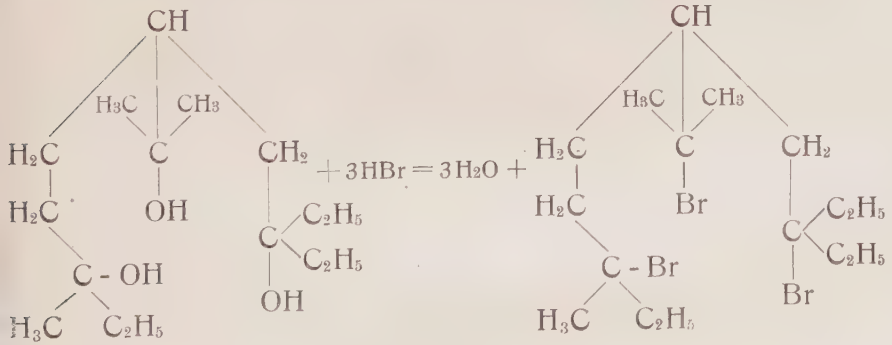


Obgleich nach der Analyse kein Zweifel an der Konstitution dieser Verbindung walten konnte, so wurde doch versucht ein Triacetylderivat darzustellen. Dazu wurde 1 gr des tertiären Alkohols mit Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde lang in einem Rundkolben, auf dem ein Steigrohr aufgesetzt war, erhitzt. Dann goss man in Wasser; es schied sich ein Oel

ab. Nach einer Stunde war das überschüssige Anhydrid gelöst und die saure Flüssigkeit wurde mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb ein sehr dickflüssiges Oel, das nicht destilliert werden konnte und trotz Stehenlassen in einer Kältemischung nicht kristallisieren wollte. Es wurde daher von einer Analyse abgesehen. — Dass der neue Körper (der tritertiäre Alkohol) keine Ketogruppe mehr enthält, beweist die Tatsache, dass es nicht möglich war, ein Semicarbazon darzustellen. Es wurde eine Lösung der Verbindung in Alkohol zu einer Lösung von Semicarbazidchlorhydrat in Wasser gegossen. Dann wurde die nötige Menge Kaliumacetat zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Nach 12 Stunden goss ich das Gemisch in Wasser, wo bald das Ausgangsmaterial vom Schmelzpunkt 135° unverändert auskristallisierte. Die Unlöslichkeit des tritertiären Alkohols beweist, dass der Laktonring nicht mehr vorhanden ist.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf den dreifachen Alkohol.

Diese Versuche sollten ein weiterer Beweis für die Konstitution des tritertiären Alkohols sein, indem die drei Hydroxylgruppen durch Brom ersetzt werden sollten.



Der nach der Grignard'schen Reaktion erhaltene tertiäre Alkohol wurde in einem Rundkolben 24 Stunden lang mit einer kalt gesättigten Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig im Abzug stehen gelassen. Nachher goss man den Inhalt des Kolbens in eiskaltes Wasser, wobei ein Oel auf den Boden des Gefässes fiel. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen, mit Soda alkalisch gemacht und ausgeäthert, ebenfalls wurde das schon in saurer Lösung abgeschiedene Bromid in Aether aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb ein aromatisch riechendes Oel zurück, aber die Ausbeute liess sehr zu wünschen übrig. Auf folgende Weise konnte ich viel mehr Bromid erhalten: 5 gr des tertiären Alkohols wurden mit Eisessigbromwasserstoff während drei Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad auf 100° erwärmt. Nach dem Oeffnen des Rohres, wobei kein Druck bemerkt wurde, wurde auf Eis gegossen, dann mit festem Natriumcarbonat neutralisiert, ausgeäthert und der Aether mit Natriumbicarbonat gewaschen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, das sich am Licht bald braun färbt und aromatisch riecht. Es ist dasselbe, das beim ersten Versuch erhalten wurde, nur diesmal in besserer Ausbeute. Trotzdem das entstandene Bromid nicht destilliert werden konnte, wurde doch eine Brombestimmung des Rohproduktes ausgeführt.

Anlyse: 0,1155 gr Subst. gaben 0,1353 gr AgBr.
$C_{16}H_{31}Br_3$ Ber. Br = 51,78%.
Gef. Br = 49,85%.

Für ein Rohprodukt, das weder durch Kristallisation noch durch Destillation weiter gereinigt werden konnte, mag man das Resultat der Analyse als genügend betrachten. Sie zeigt, dass der entstandene Körper ein Tribromid ist, was wieder ein Beweis dafür ist, dass das Ketolakton mit 3 Mol Aethylmagnesiumbromid reagiert hat.

Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Tribromid.

Das Tribromid wird mit methylalkoholischem Kali vier Stunden am Rückflusskühler auf dem Babotrichter erhitzt. Es scheidet sich bald Kaliumbromid ab und ein Oel, während bei Beginn des Versuches das Bromid sich ganz löste. Hierauf giesst man in Wasser und äthert das ausgefallene Oel aus. Nun wird die ätherische, alkoholische Lösung des Reaktionsproduktes im Vacuum schwach erwärmt, bis aller Aether und Alkohol verdunstet ist; dann wird das Oel selbst unter vermindertem Druck destilliert. Nach der ersten Destillation ist das entstandene Produkt fast bromfrei. Durch mehrmaliges Destillieren bringt man auch die letzten Spuren Brom weg.

Der Siedepunkt der Hauptfraktion liegt bei 127—128° bei 12 mm Druck. Es bleibt ziemlich viel Harz als Rückstand im Destillierkolben, so dass die Ausbeute keine glänzende ist. Sie betrug 38% der Theorie. Die Analyse stimmte auf einen Körper, der ein Molekulargewicht hat wie der tritertiäre Alkohol weniger 2 Mol Wasser, der ferner noch ein Sauerstoffatom enthält und eine Doppelbindung, da er eine ganz verdünnte ätherische Bromlösung entfärbt. Es ist ein schwach gelbes Oel, das nach Bergamottöl riecht und in allen organischen Lösungsmitteln löslich ist.

1. Analyse: 0.1548 gr Subst. gaben 0,4568 gr CO_2 u. 0,1769 gr H_2O.

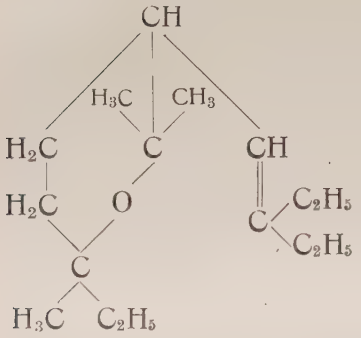
$C_{16}H_{30}O$ Ber. C = 80,59% H = 12,69%.
Gef. C = 80,48% H = 12,79%.

2. Analyse: 0,1529 gr Subst. gaben 0,4508 gr CO_2 u. 0,1742 gr H_2O

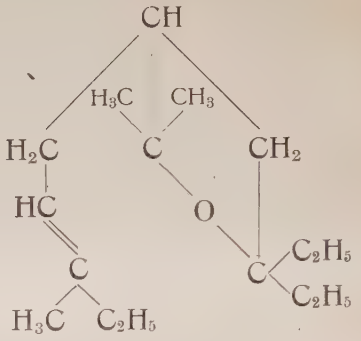
$C_{16}H_{30}O$ Ber. C = 80,59% H = 12,69%.
Gef. C = 80,41% H = 12,75%.

Es sind nun folgende drei Formeln möglich:

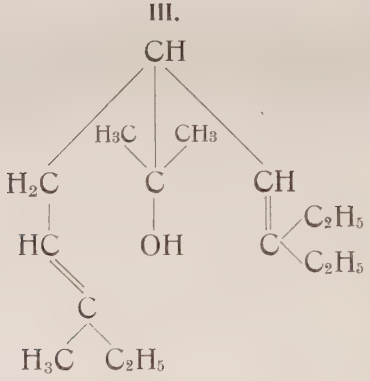
I.



II.



III.



Ueber die Diskussion der drei Formeln vergleiche die Einleitung.

Untersuchung des bei der Grignard'schen Reaktion entstandenen Nebenproduktes.

Zu diesem Zwecke wurde das in Aether lösliche Produkt zuerst unter vermindertem Druck destilliert. Es hatte nach der vierten Destillation den Sdp_{12} 127—128°, war in allen organischen Lösungsmitteln löslich und roch nach Bergamottöl, wie das aus dem Tribromid entstandene Produkt. Die Analysen sowohl als der Siedepunkt

zeigten, dass es mit dem aus dem Tribromid entstandenen Körper identisch ist; es hatte also ein Teil des tertiären Alkohols bei der Zersetzung des Grignard'schen Additionsproduktes mit Salmiaklösung noch 2 Mol Wasser abgespalten und war somit in den ringförmigen Körper übergegangen.

1. Analyse: 0,1551 gr Subst. gaben 0,4578 gr CO_2 u. 0,1781 gr H_2O.

$C_{16}H_{30}O$ Ber. C = 80,59% H = 12,69%
Gef. C = 80,50% H = 12,85%

2. Analyse: 0,1509 gr Subst. gaben 0,4467 gr CO_2 u. 0,1702 gr H_2O.

$C_{16}H_{30}O$ Ber. C = 80,59% H = 12,69%
Gef. C = 80,74% H = 12,62%

Zusammenstellung der Resultate.

I.

1. Darstellungsmethode des Myrtenylbromids.
2. Darstellung und optische Untersuchung des Additionsproduktes von Aceton an Myrtenylmagnesiumbromid.
3. Darstellung und optische Untersuchung des Additionsproduktes von Acetophenon an Myrtenylmagnesiumbromid.

II.

1. Darstellung der Kondensationsprodukte des Methoäthylheptanonolids mit den Aldehyden: Benzaldehyd, Anisaldehyd und Piperonal.
2. Der Ester der Ketooxysäure ist nicht darstellbar.
3. Die Reduktion der Ketogruppe des Ketolaktons gelang nicht.
4. Mit Zink und Bromessigester kann ein Additionsprodukt erhalten werden, aber in so schlechter Ausbeute, dass die Versuche aufgegeben wurden.

5. Mit Kaliumcyanid entsteht eine Nitrilcarbonsäure, die bei der Verseifung eine Dicarbonsäure gibt.

6. Anlagerung von Cyanwasserstoff an die Ketogruppe des Ketolaktons zu einem Cyanhydrin.

7. Verseifung des Cyanhydrins zur entsprechenden Oxysäure.

8. Darstellung einer ungesättigten Säure aus der Oxysäure vermittelst der Destillation unter vermindertem Druck.

9. Darstellung eines dreifach tertiären Alkohols mit Hilfe von Aethylmagnesiumbromid.

10. Darstellung des Bromwasserstoffesters des tritertiären Alkohols (Tribromid).

11. Darstellung einer vermutlich ringförmigen Substanz durch Bromwasserstoffabspaltung des Tribromids.

VITA.

Am 18. Mai 1891 wurde ich, Hans Heinrich Zaeslin, in Basel geboren als Sohn des Altbanquiers Hans Heinrich Zaeslin von Basel und seiner Gattin Sophie Emilie Sulzer von Winterthur.

Ich besuchte in Basel die Primarschule und das Gymnasium, woselbst ich im April 1910 das Reifezeugnis erhielt. Nachher widmete ich mich an der Universität Basel dem Studium der Chemie. Im Herbst 1911 bestand ich das erste medizinische Propaedeuticum. Das Wintersemester 1912/13 verbrachte ich an der Christian-Albrechts-Universität in Kiel. Im Sommer 1913 durfte ich Vorlesungsassistent von Herrn Professor Rupe sein und begann ich unter seinen Auspizien meine Dissertation. Es möge mir gestattet sein, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Rupe, meinen wärmsten Dank auszusprechen für die reiche Hilfe, die er mir bei meiner Arbeit entgegen brachte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Professoren und Dozenten, in Basel: Prof. Dr. Rupe, Prof. Dr. Fichter, Prof. Dr. Hagenbach, Prof. Dr. Fischer †, Prof. Dr. Zschokke, Prof. Dr. Senn, Prof. Dr. Veillon, Prof. Dr. Kreis und Dr. Obermiller; in Kiel: Geheimrat Prof. Dr. Harries, Prof. Dr. Brandt, Prof. Dr. Wüst, Prof. Dr. Preuner und Dr. Stark.

Allen diesen Herren möchte ich bestens danken für die freundlichen Ratschläge, die ich von ihnen erhalten habe.